



# Polymérisation radicalaire contrôlée : le défi de l'éthylène

Cédric Dommanget

## ► To cite this version:

Cédric Dommanget. Polymérisation radicalaire contrôlée : le défi de l'éthylène. Chimie organique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10216 . tel-01162063

**HAL Id: tel-01162063**

**<https://theses.hal.science/tel-01162063>**

Submitted on 9 Jun 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON  
Délivrée par  
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1  
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 12 novembre 2013  
par

**M. DOMMANGET Cédric**

---

**Polymérisation radicalaire contrôlée : le défi de l'éthylène**

---

Directeur de thèse : Dr. MONTEIL Vincent

JURY : Pr. DESTARAC Mathias	Rapporteur
Pr. MECKING Stephane	Rapporteur
Pr. DROCKENMÜLLER Eric	Président
Pr. MARQUE Sylvain	Examineur
Dr. MONTEIL Vincent	Directeur de thèse
Dr. D'AGOSTO Franck	Co-encadrant
Pr. CHARLEUX Bernadette	Invitée

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

**M. François-Noël GILLY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C.  
VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Directeur : M. N. SIAUVE

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : Mme S. FLECK

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. C. VITON

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

# Remerciements

---

*Après un micro-projet, un PFE et une thèse, mon épopée au C2P2 prend malheureusement fin. Cette période de plus de trois ans et demi aura été une formidable aventure scientifique et humaine. J'ai eu la chance de rencontrer, travailler et passer de très bons moments avec beaucoup de gens exceptionnels. Je vous dis à tous « un grand merci » de manière générale mais j'aimerais aussi vous remercier plus personnellement.*

*Je voudrais commencer par remercier les membres de jury: Pr. Destarac, Pr. Mecking et Pr. Marque qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je vous remercie pour vos remarques constructives et vos compliments.*

*Je remercie également le président du jury, Eric Drockenmüller. Nous nous sommes connus il y a un peu plus de quatre ans pendant ton cours sur l'auto-assemblage des polymères en Master 2. J'avais beaucoup apprécié ce cours grâce à ton dynamisme et ta passion. Pour les mêmes raisons, j'ai aussi apprécié de pouvoir travailler avec toi pendant ma thèse.*

*Je remercie ensuite Roger et Bernadette de m'avoir accueilli dans le laboratoire et pour votre soutien. Roger, merci pour toutes vos idées même s'il m'a été impossible de toutes les mettre en pratique. Pour y parvenir il aurait fallu que je trouve en moyen de me couper en deux ! Merci aussi pour nos discussions non-scientifiques sur d'innombrables sujets et notamment sur les séries TV. Bernadette, merci d'avoir soutenu toutes les activités extra-professionnelles organisées par les étudiants qui sont une des forces de ce laboratoire. Je regrette seulement de ne pas avoir pu vous emmener au ski avec nous.*

*Je remercie également Franck de m'avoir encadré pendant cette thèse. J'ai été très content de pouvoir travailler avec toi. Tu m'as beaucoup apporté scientifiquement et humainement. Tu as une rigueur dans ta façon de travailler que je n'avais pas revue depuis les classes prépa. Ce n'est pas évident de s'y remettre mais je trouve que c'est une bonne chose.*

*Merci à Jean-Pierre, ce grand monsieur qui a énormément participé à la vie du laboratoire avec son savoir, sa culture, sa bonne humeur et sa dévotion auprès de tous ces "p'tits cons de thésards". Merci JP de m'avoir embarqué dans l'aventure du ski et de m'avoir fait découvrir la biblio sous un autre jour. Profite bien de la retraite, tu l'as bien méritée.*

Merci également à Nathalie. On l'oublie peut être parfois mais sans toi le laboratoire ne pourrait pas fonctionner. Merci pour ta gentillesse et tous les bons gâteaux que tu nous as cuisinés avec amour.

En trois ans et demi j'ai eu la chance de connaître plein de personnes d'horizons différents, dont certaines sont devenues de très bons ami(e)s et que je n'oublierai pas. Merci notamment à mes cobureaux : Arash, Estevan et Elana dans un premier temps, puis Benoît et Leyla par la suite. Elena, partager le bureau avec toi n'a pas toujours été facile. Essayer de se concentrer sur son travail est une mission impossible quand tu insultes ton ordinateur toutes les 2 minutes. Mais tu ne peux pas imaginer à quel point ça m'a manqué quand tu es partie ... Merci à Grü le nain râleur (alias Benoît) de m'avoir accueilli dans son bureau et d'avoir su me supporter pendant la rédaction. On a partagé de bons moments ensemble avec le JDR ou le squash et j'espère que nous allons pouvoir continuer. Leyla, tu as beaucoup de courage et de patience pour réussir à supporter deux gamins comme nous dans le bureau. Benoît et Leyla, merci à vous deux pour les chocolats, votre bonne humeur permanente et je compte sur vous pour prendre soin des plantes !

Merci également à toute la bande (Isabelle, Céline, Ana, Emilie G., Wenjing, Julien) pour tout ce qu'on a vécu ensemble pendant ces trois ans. Les restos, le voyage à Bruxelles, les congrès, les pique-niques, les bars ... sont des souvenirs que je n'oublierai pas. Merci Céline d'avoir montré autant d'intérêt pour le JDR et d'avoir recruté la quasi-totalité de notre groupe de bras-cassés. Merci aussi à Isa de m'avoir soutenu quand j'en ai eu besoin.

Merci Fernande et Cécile pour votre soutien indéfectible et pour tous les gâteaux que je suis venu vous piquer.

Comment oublier l'équipe de l'IMP avec laquelle j'ai découvert le monde de l'enseignement : Nathalie, Emmanuel, Stéphane et Fabrice. Passer de l'autre côté de la barrière a été une superbe expérience même si cela a également été accompagné de belles désillusions surtout la dernière année (mes co-bureaux peuvent le confirmer). J'admire vraiment votre courage et votre passion pour votre métier.

Je remercie également tous les permanents du C2P2 que je n'ai pas encore cités de m'avoir accueilli et accompagné pendant ces trois ans et demi : Christophe, Tim, Sébastien, Jean, Murielle, Pierre-Yves, Elodie, Fabrice et Olivier.

Merci à tous les autres étudiants, les actuels et les anciens, qui font du C2P2 une seconde famille: Etienne, Alexandra, Edgar, Aurélie, Guihlem, Delphine, Arthur, Fannie,

Elsa, Florent, Anne, Geoffroy, Manel, Solmaz, Bashir, Ravindra, Thomas, Qiao, Laura, Ana Carolina, Keran, Sandra, Amélie, Emilie V., Xuwei, Francis, Tiago, Linn, Thaïssa, Ian, Cathie, Miriam, Catheline, Virginie, Ségolène, Nancy, Giovanna ... Je vous souhaite à tous bonne chance pour la suite.

Je vais maintenant finir par mon directeur de thèse, Vincent (il faut toujours garder le meilleur pour la fin), à qui je dois beaucoup. "Du sang et des larmes" voilà comment tu m'as décrit le déroulement d'une thèse. Maintenant que ma thèse est terminée, je pense pouvoir dire que j'ai connu les deux. Ces trois années n'ont pas toujours été faciles, mais j'ai eu la chance de pouvoir compter sur toi. Ta disponibilité, ta franchise, ton énergie et la confiance que tu m'as accordée m'ont souvent permis de retrouver le courage d'avancer. Grâce à toi, j'ai également appris à voir le verre à moitié plein ! Merci pour tout.



## **Résumé :**

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur le contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène à basse pression (200 bar) et basse température (70 °C) et sur la synthèse de copolymères à blocs contenant au moins un segment de polyéthylène. Quatre techniques de polymérisation, couramment utilisées en ingénierie macromoléculaire, ont été étudiées : NMP, CMRP, RAFT/MADIX et ESCP. Nos études sur le nitroxyde SG1 (NMP) et le bis(acétylacétonate) de cobalt (CMRP) ont montré que ces composés sont inefficaces pour contrôler la polymérisation de l'éthylène. Un comportement inattendu du bis(acétylacétonate) de cobalt a cependant été mis en évidence. Il semblerait que ces complexes de cobalt favorisent les réactions de couplage entre les radicaux propagateurs. En revanche, la première polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène a été atteinte grâce à l'utilisation de xanthates (RAFT/MADIX). Les polyéthylènes synthétisés possèdent des masses molaires qui augmentent linéairement avec la conversion et des dispersités faibles. Le caractère pseudo-vivant de la réaction a été démontré par la synthèse de copolymères à blocs poly(acétate de vinyle)-*b*-polyéthylène. L'utilisation de nitrones (ESCP) a également permis l'introduction d'une fonction réactive au centre des chaînes de polyéthylène et la synthèse de copolymères triblocs de type ABA, où les blocs latéraux A sont en polystyrène ou polyacrylate et le bloc central B est en polyéthylène.

## **Mots-clés :**

Ethylène / polymérisation radicalaire / RAFT / MADIX / CMRP / ESCP / NMP / copolymérisation / acétate de vinyle

---

---

## **Title :**

Controlled radical polymerization: the challenge of ethylene.

## **Abstract :**

The work presented in this thesis displays the controlled radical polymerization of ethylene at low temperature (70 °C) and low pressure (200 bar) and the synthesis of block copolymers featuring polyethylene segments. Four polymerization techniques, commonly used in macromolecular engineering, were studied: NMP, CMRP, RAFT/MADIX and ESCP. Our investigation of the use of SG1 nitroxide (NMP) and cobalt (II) acetylacetonate (CMRP) as controlling agents demonstrated their inability to control the polymerization of ethylene. Nonetheless, an unexpected reaction with cobalt (II) acetylacetonate was observed. The coupling reaction between propagating radicals appeared to be favored by the presence of this compound. On the other hand, the first controlled polymerization of ethylene was successfully achieved by using xanthate (RAFT/MADIX). A linear increase of molecular weight with conversion and low polydispersities were observed for the produced polyethylenes. The reaction was demonstrated to be a pseudo-living polymerization by the synthesis of block copolymers poly(vinyl acetate)-*b*-polyethylene. In addition, midchain-functionalized polyethylenes and ABA type block copolymers, with polystyrene or polyacrylate as the A block and polyethylene as the B block, were also prepared using nitron based polymerization technique (ESCP).

## **Keywords :**

Ethylene / radical polymerization / RAFT / MADIX / CMRP / ESCP / NMP / copolymerization / vinyl acetate

Laboratoire C2P2 - équipe LCPP  
CPE Lyon - Bâtiment F, BP 2077  
43, boulevard du 11 Novembre 1918  
69616 Villeurbanne Cedex





# Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>7</b>
<b>Glossaire .....</b>	<b>10</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>19</b>
<b>I.1 Le polyéthylène .....</b>	<b>23</b>
I.1.1 Les différents polyéthylènes .....	24
I.1.2 Les propriétés du polyéthylène .....	25
<b>I.2 Homopolymérisation et copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires .....</b>	<b>27</b>
I.2.1 Par polymérisation catalytique .....	27
I.2.1.1 Métaux de transition des groupes 4 à 6 .....	28
I.2.1.1 Métaux de transition des groupes 8 et 9 .....	29
I.2.1.1 Métaux de transition du groupe 10 .....	30
I.2.2 Par polymérisation radicalaire .....	36
I.2.2.1 Haute pression et haute température .....	36
I.2.2.2 Basse pression et basse température .....	38
I.2.2.3 Copolymérisation avec les monomères polaires .....	43
I.2.1 Conclusion .....	44
<b>I.3 Synthèse de copolymères architecturés à base de polyéthylène .....</b>	<b>45</b>
I.3.1 Système hybride : catalyse/radicalaire .....	45
I.3.2 Deux chimies successives .....	47
I.3.2.1 Copolymères à blocs .....	48
I.3.2.2 Copolymères greffés .....	56
I.3.3 Polymérisation par métathèse .....	59
I.3.4 Conclusion .....	64
<b>I.4 Polymérisation radicalaire contrôlée .....</b>	<b>65</b>
I.4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible .....	66
I.4.1.1 Polymérisation par NMP .....	67
I.4.1.2 Polymérisation par ATRP .....	69
I.4.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif .....	71
I.4.2.1 Polymérisation par ITP .....	71
I.4.2.2 Polymérisation par RAFT .....	72
I.4.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par OMRP .....	75
I.4.3.1 Cobalt (CMRP) .....	75
I.4.3.2 Autres complexes métalliques .....	82
I.4.4 Conclusion .....	84
<b>Chapitre II : Polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par CMRP .....</b>	<b>95</b>
<b>II.1 Polymérisation par CMRP des monomères non-activés .....</b>	<b>98</b>
<b>II.2 Polymérisation par CMRP de l'éthylène .....</b>	<b>102</b>
II.2.1 Avec un mélange V-70/Co(acac) <sub>2</sub> .....	102
II.2.2 Avec un mélange AIBN/Co(acac) <sub>2</sub> .....	106
II.2.3 Variation des paramètres .....	111

II.2.4	Avec un Alkyl-Co(acac) <sub>2</sub> .....	122
II.2.5	Copolymérisation statistique de l'éthylène et de l'acétate de vinyle .....	126
II.3	Conclusion.....	129
<b>Chapitre III</b>	<b>Polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par RAFT .....</b>	<b>133</b>
III.1	Polymérisation par RAFT .....	136
III.1.1	Réactivité des agents de transfert.....	136
III.1.2	Choix de l'agent de transfert .....	138
III.2	Contrôle de l'homopolymérisation de l'éthylène par le xanthate de <i>O</i> -éthyle .....	140
III.2.1	Cinétique de polymérisation .....	141
III.2.2	Extension de chaînes.....	147
III.2.3	Conclusion .....	156
III.3	Contrôle de la copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par le xanthate de <i>O</i> -éthyle .....	157
III.3.1	Cinétique de copolymérisation .....	157
III.3.2	Extension de chaînes .....	166
III.3.3	Conclusion .....	171
III.4	Changement d'agent de transfert.....	172
III.4.1	Utilisation des trithiocarbonates .....	172
III.4.2	Utilisation du xanthate de <i>O</i> -méthyle.....	175
III.4.3	Utilisation du <i>N</i> -méthyl(phényl)-dithiocarbamate .....	181
III.5	Conclusion.....	185
<b>Chapitre IV</b>	<b>Polymérisation radicalaire de l'éthylène par NMP/ESCP .....</b>	<b>191</b>
IV.1	Principe de la polymérisation par NMP/ESCP .....	194
IV.1.1	Polymérisation par NMP .....	194
IV.1.2	Polymérisation par ESCP .....	196
IV.2	Polymérisation par ESCP.....	199
IV.2.1	Homopolymérisation de l'éthylène.....	199
IV.2.2	Synthèse de copolymères triblocs ABA.....	209
IV.3	Conclusion.....	218
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>221</b>
	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>229</b>
1	Caractérisation des polymères.....	232
2	Polymérisations.....	234
3	Synthèses d'agents RAFT.....	246
	<b>Annexes.....</b>	<b>251</b>

# Glossaire

---

ABu	Acrylate de <i>n</i> -butyle
ADMET	Acyclic diene metathesis polycondensation
AIBN	Polycondensation par métathèse des $\alpha,\omega$ -diènes acycliques
ATR	<i>N,N'</i> -azobis(isobutyronitrile)
ATRP	Atom transfer radical polymerization
BDE	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
	Bond dissociation energy
	Energie de dissociation de liaison
CCTP	Catalytic chain transfer polymerization
CES	Polymérisation par transfert de chaîne catalysé
CES-TCB	Chromatographie d'exclusion stérique
CES-THF	Chromatographie d'exclusion stérique dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 150 °C
COSY	Chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane à 40 °C
	Correlated spectroscopy
CMRP	Cobalt mediated radical polymerization
	Polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes de cobalt
Crist	Taux de cristallinité
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Benzène deutéré
$\bar{D}$	Dispersité = largeur de la distribution des masses molaires
DEPT	Distortionless enhanced by polarization transfer
DTC-NPhMe	<i>N</i> -méthyl(phényl)-dithiocarbamate
DMC	Carbonate de diméthyle
DP <sub>n</sub>	Degré de polymérisation moyen
DSC	Differential scanning calorimetry
ESCP	Calorimétrie différentielle à balayage
EVA	Enhanced spin capturing polymerization
EVA -xanthate	Poly(acétate de vinyle- <i>co</i> -éthylène)
	Poly(acétate de vinyle- <i>co</i> -éthylène) fonctionnalisé par une extrémité xanthate
FRP	Free radical polymerization
	Polymérisation radicalaire conventionnelle
GTP	Group tranfer polymerization
	Polymérisation par transfert de groupe
HDPE	High density polyethylene
	Polyéthylène haute densité
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
iBoA	Acrylate d'isobornyle
ITP	Iodine transfer polymerization
	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode
LDPE	Low density polyethylene
	Polyéthylène basse densité
LLDPE	Low linear density polyethylene
	Polyéthylène basse densité
MA	Acrylate de méthyle
MADIX	Macromolecular design via interchange of xanthates
	Design macromoléculaire par échange de xanthates
MAO	Méthylaluminoxane
MMA	Méthacrylate de méthyle
$M_n$	Masse molaire moyenne en nombre d'un polymère
$M_n$ Théo.	Masse molaire moyenne en nombre d'un polymère théorique
$M_w$	Masse molaire moyenne en masse d'un polymère

---

OMRP	Organometallic mediated radical polymerization Polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes organométalliques
PBN	<i>N-tert-butyl-<math>\alpha</math>-phenylnitrone</i>
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBDL	Polyéthylène basse densité linéaire
PEHD	Polyéthylène haute densité
PE-xanthate	Polyéthylène fonctionnalisé par une extrémité xanthate
PiBoA	Poly(acrylate d'isobornyle)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
ppm	Partie par million
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
PVAc -xanthate	Poly(acétate de vinyle) fonctionnalisé par une extrémité xanthate
PS	Polystyrène
RAFT	Reversible addition fragmentation chain transfer Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
Rdt	Rendement
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROP	Ring opening polymerization Polymérisation par ouverture de cycle
ROMP	Ring opening metathesis polymerization Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
RPE	Résonnance paramagnétique électronique
$T_c$	Température de cristallisation
TCB	1,2,4-trichlorobenzène
TCE	Tétrachloroéthylène
TD	Transfert dégénératif
$T_f$	Température de fusion
THF	Tétrahydrofurane
(TMP)Co	Tétramésitylporphyrinato de cobalt
Tps	Temps
TR	Terminaison réversible
UHMWPE	Ultra high molecular weight polyethylene Polyéthylène de ultra-hautes masses molaires
V-70	2,2'-azobis(4-méthoxy-2.4-diméthylvaleronitrile)
VAc	Acétate de vinyle
XO-Et	Xanthate de <i>O</i> -éthyle
XO-Me	Xanthate de <i>O</i> -méthyle
%SO	Pourcentage de fonctions dithiocarbonates sous la forme de xanthate
%SS	Pourcentage de fonctions dithiocarbonates sous la forme de <i>S,S</i> -dithiocarbonate
$\Delta H_f$	Enthalpie de fusion



# **Introduction générale**



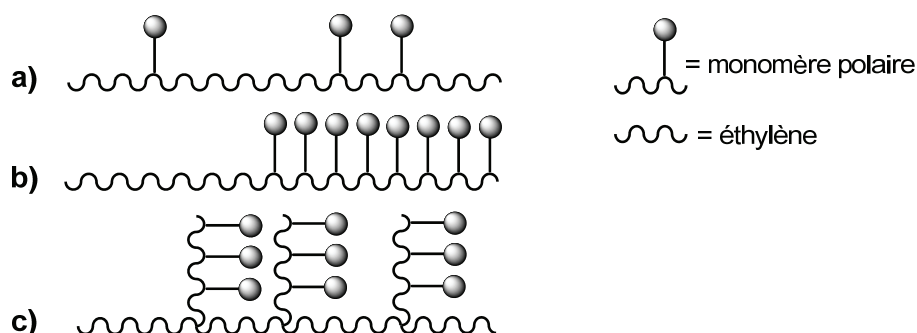
# Introduction générale

---

Les polymères sont des macromolécules composées d'enchaînements d'une ou plusieurs unités répétitives appelées monomères. Grâce à une vaste gamme de monomères polymérisables, les polymères possèdent des propriétés physiques, optiques, chimiques très variées, ce qui explique qu'ils sont aujourd'hui présents dans tous les domaines d'application tels que les transports, l'agriculture, la santé, l'informatique, etc.

Parmi les polymères, le polyéthylène (PE) est le plus utilisé dans le monde. Il représente à lui seul environ un quart de la production mondiale de l'industrie des matériaux plastiques, soit 70 millions de tonnes par an. Depuis sa découverte dans les années 30, le PE a connu un intérêt grandissant grâce à son inertie chimique, ses propriétés mécaniques, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût de production. Il est produit industriellement par polymérisation radicalaire à haute pression ( $> 1\,000$  bar) et haute température ( $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et par polymérisation catalytique par coordination/insertion à plus basse température ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et plus basse pression ( $< 50$  bar). Ces procédés permettent de produire à la fois des polymères de commodité (exemple : emballages alimentaires) et de spécialité (exemple : articulations artificielles).

Afin d'élargir les applications du PE, plusieurs groupes de recherche travaillent sur la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires. Les copolymères produits peuvent être répartis en trois catégories selon leur structure (Figure 1) : a) copolymères statistiques ; b) copolymères à blocs ; c) copolymères greffés.



**Figure 1. Structures des copolymères d'éthylène et de monomères vinyliques polaires ayant un intérêt industriel.**

Des copolymères statistiques d'éthylène et de monomères vinyliques polaires (acrylates, acétate de vinyle, etc.) existent déjà à l'échelle industrielle par polymérisation radicalaire. Certains de ces copolymères peuvent également être obtenus par polymérisation catalytique, mais de façon plus limitée car les monomères polaires empoisonnent la plupart des catalyseurs efficaces en polymérisation de l'éthylène.



La production des copolymères aux architectures plus complexes (copolymères à blocs, greffés, en étoile, etc.) est, quant à elle, essentiellement restreinte au stade de la recherche de laboratoire. Plusieurs méthodes ont été développées pour leur synthèse, mais celles-ci suivent toutes le même schéma général : une succession de différentes techniques de polymérisation incompatibles les unes avec les autres entrecoupées de modifications chimiques du polymère. Ces méthodes commencent toujours par la synthèse de segments de PE fonctionnels, généralement par polymérisation catalytique. Ces PE sont ensuite utilisés, après modification chimique, comme macro-amorceurs pour la polymérisation anionique ou radicalaire des monomères vinyliques polaires. Ces méthodes sont souvent lourdes, pas toujours efficaces et impliquent des contraintes opératoires qui limitent leur développement.

A l'heure actuelle, la préparation de ces copolymères à blocs ou greffés n'a jamais été rapportée à l'aide d'une seule technique de polymérisation et reste un des enjeux majeurs de l'industrie des polymères. La synthèse de ce type d'architecture nécessite d'avoir recours à des techniques de polymérisation vivante ou contrôlée : polymérisation catalytique, anionique ou radicalaire. Parmi ces techniques, seule la polymérisation radicalaire permet à la fois l'homopolymérisation de l'éthylène et des monomères polaires. Cependant la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) de l'éthylène n'a jamais été rapportée, malgré son importance stratégique potentielle.

La mauvaise réactivité de l'éthylène vis-à-vis des radicaux est l'obstacle principal pour l'application des techniques de PRC à sa polymérisation. Industriellement, pour que l'addition des radicaux propagateurs sur l'éthylène soit efficace, la réaction est réalisée à haute température et haute pression. Malheureusement, dans ces conditions, de nombreuses réactions de transfert se produisent pendant la polymérisation, empêchant ainsi toute tentative pour la contrôler. Récemment, au laboratoire C2P2, nous avons montré que la polymérisation de l'éthylène à basse pression (< 300 bar) et basse température (< 100 °C), pouvait être « activée » grâce à l'utilisation de solvants organiques. Cette découverte ouvre de nouvelles portes pour l'étude de la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Dans ces conditions, les réactions de transfert sont moins fréquentes, ce qui améliore les chances de succès de la PRC de l'éthylène.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont eu pour premier objectif de déterminer, parmi les techniques de PRC efficaces pour contrôler la polymérisation des monomères conventionnels (comme le styrène, les (méth)acrylates, les esters vinyliques, etc.), celles qui pourraient être applicables à la polymérisation de l'éthylène. Ensuite, une fois les conditions expérimentales établies, la synthèse de copolymères à blocs contenant des segments de PE a été effectuée.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique qui fait l'état de l'art sur la copolymérisation de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires. La première partie décrit les systèmes capables d'homopolymériser l'éthylène, ainsi que leur application en copolymérisation statistique. La seconde partie s'attarde sur les différentes techniques qui ont été développées pour la synthèse des copolymères à blocs et greffés à base de PE. Les performances de ces techniques et leurs désavantages y sont décrits. La dernière partie se concentre sur les techniques de PRC et explique pourquoi nous avons choisi d'étudier les polymérisations par CMRP, RAFT et NMP/ESCP.

Le **deuxième chapitre** porte sur la polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes de cobalt (CMRP). Après un rappel sur les mécanismes de polymérisation par CMRP des monomères non-activés, les deux parties suivantes abordent l'effet des différents paramètres expérimentaux (pression, température, type d'amorceur, etc.) sur les caractéristiques des PE synthétisés. La copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle termine ce chapitre.

Le **troisième chapitre** concerne la polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation (RAFT). Le choix de l'agent de transfert est tout d'abord expliqué. L'homo et la copolymérisation de l'éthylène sont ensuite abordées en présence d'un xanthate. Cette partie met en avant l'importance de la structure de l'agent de transfert, et introduit les travaux réalisés avec d'autres agents de transfert.

Enfin, le **quatrième chapitre** est consacré à la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) et à une seconde technique qui en est dérivée : la polymérisation en présence de nitrone (ESCP). La première partie de ce chapitre aborde les différences entre les polymérisations par NMP et ESCP. Le reste du chapitre est concentré sur l'effet de la nitrone sur la polymérisation de l'éthylène et la structure des PE obtenus. Ce chapitre est clôturé par la synthèse de copolymères à blocs à partir de polymères préparés par ESCP.



# **Chapitre I :**

## **Etude bibliographique**



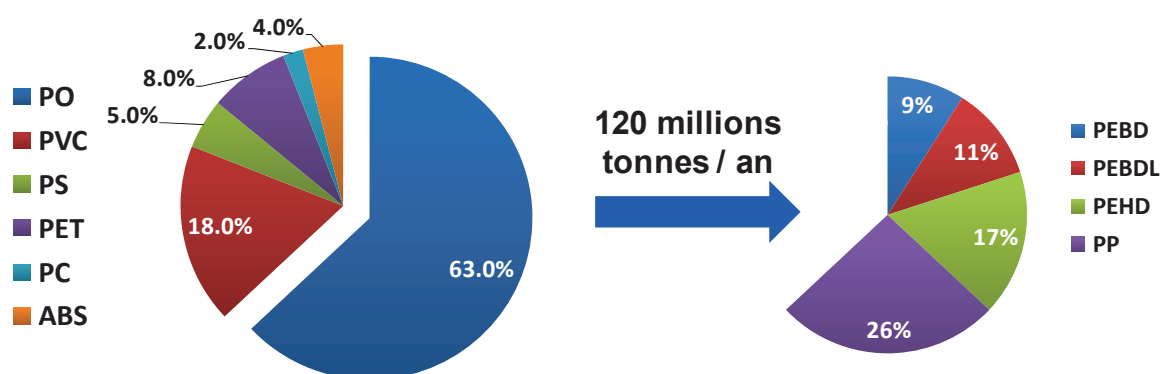
# Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I.1</b>	<b>Le polyéthylène .....</b>	<b>I-23</b>
I.1.1	Les différents polyéthylènes .....	I-24
a)	Polyéthylène haute densité (PEHD, HDPE en anglais) .....	I-24
b)	Polyéthylène basse densité (PEBD, LDPE en anglais) .....	I-24
c)	Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL, LLDPE en anglais) .....	I-25
d)	Polyéthylène de spécialité : UHMWPE (PE de ultra-hautes masses molaires) .....	I-25
I.1.2	Les propriétés du polyéthylène .....	I-25
<b>I.2</b>	<b>Homopolymérisation et copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires .....</b>	<b>I-27</b>
I.2.1	Par polymérisation catalytique.....	I-27
I.2.1.1	Métaux de transition des groupes 4 à 6 .....	I-28
I.2.1.2	Métaux de transition des groupes 8 et 9 .....	I-29
I.2.1.3	Métaux de transition du groupe 10 .....	I-30
a)	Homopolymérisation de l'éthylène.....	I-30
b)	Copolymérisation statistique de l'éthylène et des monomères polaires.....	I-32
I.2.2	Par polymérisation radicalaire .....	I-36
I.2.2.1	Haute pression et haute température.....	I-36
a)	Propagation et terminaison .....	I-36
b)	Transfert.....	I-37
I.2.2.2	Basse pression et basse température .....	I-38
a)	Ajout d'un acide de Lewis .....	I-39
b)	Ajout d'un solvant .....	I-39
I.2.2.3	Copolymérisation avec les monomères polaires.....	I-43
I.2.3	Conclusion .....	I-44
<b>I.3</b>	<b>Synthèse de copolymères architecturés à base de polyéthylène.....</b>	<b>I-45</b>
I.3.1	Système hybride : catalyse/radicalaire.....	I-45
I.3.2	Deux chimies successives .....	I-47
I.3.2.1	Copolymères à blocs.....	I-48
a)	Fonction p-méthylphényle .....	I-48
b)	Fonction hydroxyle .....	I-49
c)	Fonction 9-borabicyclononane .....	I-50
d)	Fonction thiol.....	I-52
e)	Fonction alkoxyamine.....	I-52
f)	Fonction thiocarbonylthio.....	I-54
g)	Fonction ester bromée.....	I-54
h)	Complexe organométallique .....	I-55
I.3.2.2	Copolymères greffés.....	I-56
a)	Fonction p-méthylphényle .....	I-56
b)	Fonction vinylbenzène .....	I-57
c)	Fonction 9-borabicyclononane .....	I-57
d)	Fonction ester bromée.....	I-58
e)	Fonction polymérisable : Macromonomère .....	I-58
I.3.3	Polymérisation par métathèse .....	I-59

a)	Synthèse de polyoléfines.....	I-60
b)	Synthèses de copolymères statistiques réguliers.....	I-61
a)	Synthèses de copolymères à blocs et greffés.....	I-62
I.3.4	Conclusion .....	I-64
<b>I.4</b>	<b>Polymérisation radicalaire contrôlée .....</b>	<b>I-65</b>
I.4.1	Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible.....	I-66
I.4.1.1	Polymérisation par NMP .....	I-67
I.4.1.2	Polymérisation par ATRP .....	I-69
I.4.2	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif.....	I-71
I.4.2.1	Polymérisation par ITP .....	I-71
I.4.2.2	Polymérisation par RAFT .....	I-72
I.4.3	Polymérisation radicalaire contrôlée par OMRP .....	I-75
I.4.3.1	Cobalt (CMRP).....	I-75
a)	Porphyrines de cobalt.....	I-75
b)	Bis(acétylacétonate) de cobalt .....	I-81
I.4.3.2	Autres complexes métalliques .....	I-82
I.4.4	Conclusion .....	I-84
<b>I.5</b>	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>I-84</b>

## I.1 Le polyéthylène

Les polyoléfines sont des polymères thermoplastiques composés de chaînes hydrocarbonées obtenues à partir de la polymérisation des oléfines (éthylène, propylène ...). Ces matériaux occupent aujourd'hui une place majeure dans l'industrie des polymères car ils représentent à eux seuls plus de 50% de la production mondiale des polymères (Figure 1). L'essor connu par les polyoléfines ces dernières décennies s'explique par leur large gamme de propriétés mécaniques, leur inertie vis-à-vis de la plupart des produits chimiques, leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût de production. L'efficacité des procédés industriels de production ainsi que la forte disponibilité de la matière première issue directement de la pétrochimie en font des matériaux courants et bon marché.



**Figure 1. Répartition en tonnage de la production mondiale des polymères en 2011.<sup>1</sup>**  
PO : Polyoléfine ; PVC : poly(chlorure de vinyle) ; PS : polystyrène ; PET : Poly(téréphtalate d'éthylène) ;  
PC : polycarbonate ; ABS : acrylonitrile butadiène styrène ; PEBD : polyéthylène basse densité ;  
PEBDL : polyéthylène basse densité linéaire ; PEHD : polyéthylène haute densité ; PP : polypropylène.

Le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines et c'est aujourd'hui le polymère le plus produit dans le monde, son tonnage annuel atteignant environ 70 millions de tonnes. Le premier polyéthylène a été synthétisé à la fin du 19<sup>e</sup> siècle par Hans von Pechman par décomposition du diazomethane.<sup>2</sup> Néanmoins, c'est une découverte faite par une équipe de la ICI, Imperial Chemical Industries, en 1933 qui a conduit au début de son industrialisation. Fawcett et Gibson qui travaillaient alors sur la réaction de l'éthylène avec le benzaldéhyde à haute pression ont obtenu un produit de réaction inattendu : une cire blanche. Celle-ci a été caractérisée comme du polyéthylène peu cristallin. La réaction a été difficile à reproduire et il a fallu attendre 1935 pour que Michael Perrin de l'ICI définisse les conditions opératoires de la polymérisation radicalaire de l'éthylène. La production industrielle de ce polymère, appelé aujourd'hui PEBD, a démarré en 1939.<sup>3</sup>

La seconde grande avancée dans l'histoire du polyéthylène a été le développement des catalyseurs métalliques capables de polymériser l'éthylène dans des conditions plus douces de pression et de température. En 1951, Phillips Petroleum a été le premier groupe à mettre au point des catalyseurs à base d'oxyde de chrome pour la synthèse du polyéthylène.<sup>4</sup> Peu de temps après, Ziegler a



montré qu'un complexe de titane associé à un alkyle d'aluminium était un système aussi efficace que les catalyseurs Phillips et permettait d'obtenir des polymères linéaires de hautes masses molaires.<sup>5</sup> En 1952, Natta a synthétisé pour la première fois du polypropylène isotactique en utilisant le système catalytique de Ziegler.<sup>6</sup> Ziegler et Natta ont reçu le prix Nobel de chimie en 1963 pour leurs travaux sur la catalyse de polymérisation des oléfines.

### I.1.1 Les différents polyéthylènes

Le polyéthylène (PE) est un polymère composé de chaînes hydrocarbonées de structure générale  $-(CH_2-CH_2)_n-$ . Cependant, plusieurs grades de polyéthylène existent avec des microstructures différentes. Ils sont regroupés en général de manière assez artificielle en trois grandes classes (Figure 2).

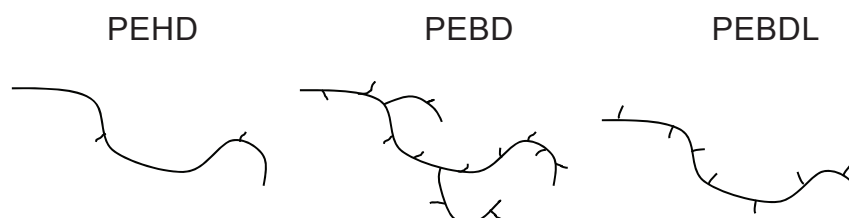


Figure 2. Représentation des différents grades de polyéthylène.

#### a) *Polyéthylène haute densité (PEHD, HDPE en anglais)*

Le polyéthylène haute densité est le grade qui se rapproche le plus de la structure idéale du polyéthylène. C'est un polymère linéaire avec seulement quelques ramifications. La faible quantité de défauts dans sa structure, les ramifications, lui permet de s'organiser sous forme de cristaux et d'atteindre des taux de cristallinité élevés. C'est pourquoi il possède la densité la plus élevée parmi les polyéthylènes : 0,94 à 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Le PEHD est synthétisé par catalyse (Ziegler-Natta ou Phillips) et utilisé pour des applications variées comme les bouteilles de lait, les flacons de détergeant ou de cosmétique, les tuyaux d'eau ou les jouets.

#### b) *Polyéthylène basse densité (PEBD, LDPE en anglais)*

Le polyéthylène basse densité est un polymère fortement ramifié. La présence des ramifications le long des chaînes de polymère gêne leur organisation et donc leur cristallisation. Par conséquent sa densité est plus faible que celle du PEHD et se situe entre 0,90 et 0,94 g/cm<sup>3</sup>. Le PEBD est synthétisé par polymérisation radicalaire et les ramifications sont la conséquence directe des conditions de polymérisation, comme cela sera expliqué dans la partie I.2.2. Ce polymère est utilisé pour la fabrication de films (sac plastiques, emballage ...) ou de flaconnages souples.

**c) Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL, LLDPE en anglais)**

Le polyéthylène basse densité linéaire est un polymère linéaire portant des ramifications courtes de longueur constante et réparties aléatoirement le long des chaînes. Il est produit par catalyse par copolymérisation de l'éthylène avec une  $\alpha$ -oléfine courte (1-butène, 1-hexène ou 1-octène). Comme pour le PEBD, les ramifications bloquent partiellement la cristallisation, ce qui induit une gamme de densités similaire (0,90 et 0,94 g/cm<sup>3</sup>). Le PEBDL est utilisé dans la fabrication de films, de tuyaux, de câbles, de jouets, etc.

**d) Polyéthylène de spécialité : UHMWPE (PE de ultra-hautes masses molaires)**

Les différents polyéthylènes sont des polymères dits de commodité avec de grands tonnages mais un faible prix de vente. Le polyéthylène peut aussi être un polymère de spécialité à très haute valeur ajoutée. C'est le cas du polyéthylène de ultra-hautes masses molaires (UHMWPE) qui possède généralement une masse molaire de plusieurs millions de grammes par mole. C'est un matériau très dur mais dont la densité est généralement plus faible que celle du PEHD (environ 0,93 g/cm<sup>3</sup>). Il est synthétisé par polymérisation catalytique. Il possède, sous la forme de fibre, une résistance mécanique supérieure à celle de l'acier et une résistance à l'abrasion remarquable. Cette robustesse est idéale pour des applications comme les semelles de ski, les planches à découper de boucherie, les articulations artificielles de hanche ou encore les gilets pare-balles.

## **I.1.2 Les propriétés du polyéthylène**

Comme nous venons de le voir, des PE aux microstructures complexes et variées sont produits à partir seulement de l'éthylène, alors que celui-ci est le monomère vinylique le plus simple possible. Cette diversité dans la microstructure des chaînes de polymère engendre des comportements de cristallisation différents. Les propriétés mécaniques du PE provenant de son état semi-cristallin, il peut donc couvrir une large gamme d'applications. Il est possible par exemple d'obtenir des matériaux très souples et étirables à partir des polymères les moins cristallins, ou des matériaux rigides et résistants à l'abrasion lorsque le taux de cristallinité et les masses molaires sont élevés. Le Tableau 1 regroupe les propriétés des trois grades principaux de polyéthylène : PEHD, PEBD et PEBDL.<sup>7</sup>

Au-delà des propriétés mécaniques variées du PE, son inertie chimique contribue fortement à l'intérêt qui lui est porté. En effet, sa résistance à la plupart des produits chimiques en fait un candidat idéal pour la fabrication de conteneurs pour les acides, les bases, les carburants etc. Cependant, cela représente également un inconvénient. L'inertie chimique du PE résulte de l'absence de fonctions polaires au sein des chaînes de polymère. Il possède donc une énergie de surface faible, et par conséquent, il est difficile d'étiqueter, d'imprimer ou d'enduire une pièce de PE brut. Industriellement, un traitement de surface, comme le traitement corona, est réalisé pour apporter de la polarité au matériau en oxydant sa surface.

**Tableau 1. Propriétés des principaux grades de polyéthylène.**

Propriété	PEHD	PEBD	PEBDL
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,94-0,97	0,90-0,94	0,90-0,94
Taux de cristallinité (%)	55-77	30-54	22-55
$T_f$ (°C)	125-132	98-115	100-125
Module de flexion (bar à 23°C)	10 000-16 000	2 500-3 400	2 800-11 000
Module de Young (bar)	11 000-14 000	1 700-3 500	2 700-9 100
Limite d'élasticité en traction (bar)	180-310	90-200	80-200
Contrainte à la rupture en traction (bar)	220-310	80-310	130-450
Elongation à la rupture en traction (%)	10-1 500	100-650	100-950
Dureté Shore type D	66-73	44-50	55-70
Résistance au choc Izod (ft-lb/in. de l'entaille)	0,4-4,0	Pas de rupture	0,35- Pas de rupture
Résistance à la déformation à chaud (°C at 66 psi)	80-90	40-44	55-80
Dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> in/in/°C)	60-110	110-220	70-150

Afin de pallier cette faiblesse et de supprimer en même temps les étapes de post-modification, l'insertion de fonctions polaires dans le polymère doit avoir lieu dès la synthèse. La solution la plus directe reste la copolymérisation de l'éthylène et d'un monomère vinylique polaire, comme un acrylate ou un ester vinylique. Des copolymères statistiques d'éthylène et de monomères vinyliques polaires existent déjà à l'échelle industrielle, cependant ils sont produits plutôt à haute pression par polymérisation radicalaire et leur (micro)structure n'est jamais parfaitement contrôlée : l'enchaînement des monomères est aléatoire et les polymères sont le plus souvent ramifiés. Un meilleur contrôle de la copolymérisation permettrait d'avoir accès à des PE dont les propriétés en termes d'adhésion, de propriété barrière, d'énergie de surface etc. seraient améliorées. Pareillement la synthèse de copolymères avec des structures plus complexes, comme des copolymères à blocs ou greffés contenant des segments de polyéthylène et des segments plus « polaires », donnerait accès à de nouveaux matériaux alliant les propriétés du PE issues de son caractère semi-cristallin à celles des polymères des comonomères vinyliques polaires.

Dans la suite de ce chapitre bibliographique, nous détaillerons dans un premier temps les techniques de polymérisation utilisables pour l'éthylène. Leur utilisation en copolymérisation de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires sera également abordée. Ensuite, nous nous intéresserons aux méthodes disponibles actuellement pour la synthèse de copolymères structurés à base d'éthylène, au-delà des simples copolymères statistiques. A partir du constat sur les difficultés et

les contraintes imposées par ces techniques, l'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée sera considérée pour la synthèse de ces copolymères, introduisant ainsi les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

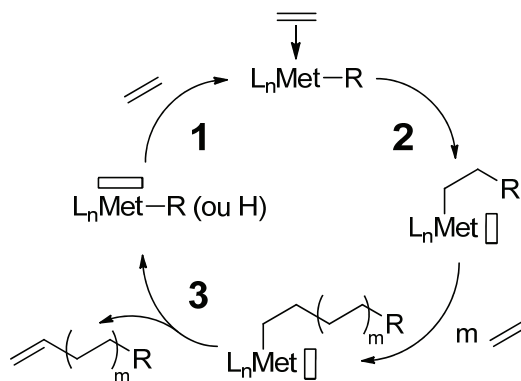
## **I.2 Homopolymérisation et copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires**

### **I.2.1 Par polymérisation catalytique**

La polymérisation catalytique de l'éthylène n'est pas la première technique de polymérisation découverte mais est de loin la plus utilisée. Elle est basée sur un mécanisme de coordination/insertion ce qui permet notamment d'obtenir un meilleur contrôle de la microstructure des polyéthylènes (HDPE, LLDPE) qu'avec la polymérisation radicalaire (LDPE). Pour que ce mécanisme puisse avoir lieu, un composé organométallique d'un métal de transition doit être utilisé. Pour qu'il soit efficace comme catalyseur celui-ci doit respecter plusieurs conditions :

1. Posséder une lacune de coordination.
2. Posséder une liaison métal-carbone.
3. Autoriser une réaction de transfert pour rendre la réaction catalytique.

Le mécanisme de la polymérisation catalytique de l'éthylène par coordination/insertion est illustré par le Schéma 1. Le composé organométallique doit posséder une lacune de coordination sur laquelle l'éthylène vient se coordonner (**1**). La coordination du monomère active sa double liaison et fragilise la liaison métal-carbone, permettant ainsi l'insertion du monomère dans celle-ci (**2**). Si la liaison métal-carbone n'est pas présente sur le catalyseur en début de réaction, un cocatalyseur doit être utilisé pour alkyler ce dernier (dans la grande majorité des cas au niveau industriel). Par exemple, les systèmes catalytiques Ziegler-Natta utilisent des alkyles d'aluminium, comme le triéthylaluminium ( $\text{AlEt}_3$ ), tandis que les catalyseurs métallocènes du groupe IV utilisent le méthylaluminoxane (MAO), pour alkyler les complexes de titane ou de zirconium. Après plusieurs insertions d'unités éthylène dans la liaison métal-carbone, une réaction de transfert (par exemple une  $\beta$ -H-élimination), est nécessaire pour rendre le système catalytique, c'est-à-dire permettre la production de plusieurs chaînes de polymère par centre métallique (aussi appelé site actif). La réaction de  $\beta$ -H-élimination conduit à la libération de la chaîne de polymère terminée par une fonction vinyle et génère un complexe portant une liaison métal-hydrogène (**3**). Celle-ci doit alors être capable d'insérer une unité d'éthylène pour réamorcer la polymérisation en créant une nouvelle liaison métal-carbone.



**Schéma 1. Mécanisme de polymérisation catalytique de l'éthylène par coordination/insertion en se basant sur une réaction de  $\beta$ -H-élimination comme réaction de transfert.**

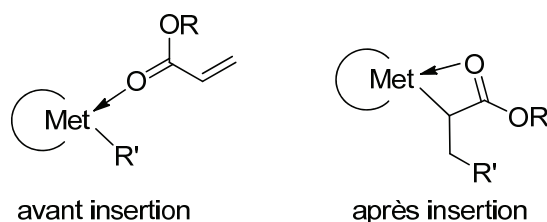
Les catalyseurs de polymérisation de l'éthylène peuvent être classés selon plusieurs critères. Le premier d'entre eux est leur caractère homogène ou hétérogène. Les catalyseurs dits homogènes sont solubles dans le milieu de polymérisation et peuvent être considérés dans la majorité des cas comme *mono-site*. Cela signifie que toutes les molécules du catalyseur possèdent, au niveau du métal, le même environnement, et par conséquent des réactivités similaires. Les polymères synthétisés à partir des catalyseurs homogènes ont donc approximativement la même microstructure et la même masse molaire. C'est le cas par exemple des métallocènes de zirconium activés par le MAO. A l'opposé, les catalyseurs hétérogènes sont supportés sur une matrice inorganique. Le fait de supporter le système catalytique induit des différences d'environnement pour chaque site actif. Leur réactivité est alors propre. C'est pourquoi ces catalyseurs sont considérés comme *multi-sites* et les polymères qu'ils produisent ne sont pas uniformes au niveau de la microstructure et de la masse molaire. La grande majorité des catalyseurs industriels sont des catalyseurs hétérogènes, comme les catalyseurs Ziegler Natta (constitués par exemple de  $\text{TiCl}_4$  supporté sur  $\text{MgCl}_2$  activé par  $\text{AlEt}_3$ ) ou les catalyseurs Phillips (constitués d'oxyde de chrome supporté sur silice « auto-activés » sans ajout de cocatalyseur).

Les catalyseurs sont ensuite classés en fonction du métal de transition utilisé.

### **I.2.1.1 Métaux de transition des groupes 4 à 6**

Les catalyseurs constitués à base des métaux de transition des groupes 4, 5 et 6 (c'est-à-dire essentiellement le titane, le zirconium, le vanadium et le chrome) sont des systèmes très efficaces pour polymériser l'éthylène. Ils permettent la production de PEHD de hautes masses molaires avec une très bonne activité. Les catalyseurs les plus utilisés industriellement sont les catalyseurs Ziegler-Natta, à base de titane, et les catalyseurs Phillips, à base de chrome. Ce sont des catalyseurs supportés qui représentent respectivement 70 et 25 % de la production mondiale de PEHD. Parallèlement, le polypropylène isotactique est produit presque exclusivement grâce aux catalyseurs Ziegler-Natta. Les catalyseurs homogènes de type métallocène à base de zirconium et de titane sont aussi fortement utilisés avec environ 10 % de la production mondiale de PE (essentiellement du PEBDL).

Les métaux utilisés pour ces catalyseurs sont très oxophiles. Cela signifie qu'ils sont extrêmement sensibles à la présence de composés polaires. C'est pourquoi, ils ne sont pas adaptés à la copolymérisation des oléfines et des monomères polaires. Ces derniers empoisonnent les catalyseurs en se coordonnant sur le centre métallique. Cette coordination peut avoir lieu avant ou après l'insertion du monomère polaire dans la liaison métal-carbone (Figure 3). L'affinité entre le métal et la fonction polaire étant très forte, la lacune de coordination n'est jamais libérée, ce qui conduit à la désactivation quasi-définitive du site catalytique.

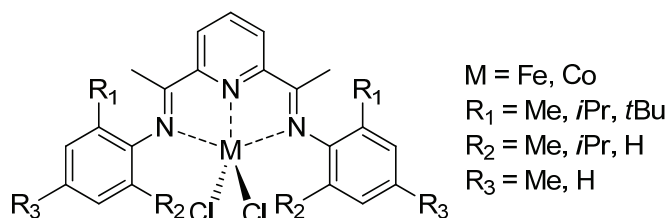


**Figure 3. Empoisonnement des catalyseurs par les monomères polaires (exemple d'un acrylate).**

Plusieurs groupes de recherche ont essayé de rendre possible cette copolymérisation en éloignant<sup>8</sup> ou en protégeant<sup>9-11</sup> la fonction polaire. Ces méthodes permettent la synthèse de copolymères d'oléfinés et de monomères polaires mais les activités sont faibles et l'insertion en comonomère polaire est limitée. De surcroît, les monomères utilisés ne sont pas conventionnels (acrylate, styrène, acrylonitrile, etc.) et les agents de protection doivent être utilisés en quantité stoechiométrique. Ces systèmes ne sont donc pas viables économiquement.

### I.2.1.2 Métaux de transition des groupes 8 et 9

Les complexes de fer et cobalt avec des ligands bis(imino)pyridine (Figure 4) ont été développés indépendamment par Gibson<sup>12</sup> pour BP et par Brookhart<sup>13</sup> pour Dupont. Ils sont capables, lorsqu'ils sont activés par du MAO, de polymériser l'éthylène avec une très bonne activité et produisent des PE linéaires dont les masses molaires dépendent de l'encombrement du ligand. Plus le groupement  $\text{R}_2$  du ligand est encombré, moins la réaction d'élimination est favorable donc plus les chaînes de polymère sont longues. Cependant ils sont incapables de copolymériser l'éthylène et les  $\alpha$ -oléfinés ce qui est rédhibitoire au niveau industriel car même le PEHD est le plus souvent un copolymère avec de très faibles incorporations d' $\alpha$ -oléfinés.



**Figure 4. Précurseurs des catalyseurs de fer ou de cobalt bis(imino)pyridine.**

Les complexes de fer et de cobalt sont toutefois moins sensibles aux fonctions polaires que les complexes de métaux des groupes 4 à 6. C'est pourquoi la copolymérisation de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires conventionnels a été envisagée à partir des complexes de fer.<sup>14</sup> Cependant aucun copolymère n'a été obtenu. Dans le meilleur des cas, le polymère final est en fait un mélange d'homopolyéthylène et d'homopolymère du monomère polaire.

### I.2.1.3 Métaux de transition du groupe 10

Les catalyseurs à base nickel sont à l'origine utilisés industriellement pour l'oligomérisation des oléfines par le procédé SHOP, Shell Higher Olefin Process, développé par Keim. La réaction de  $\beta$ -H-élimination, très favorable avec ces catalyseurs, conduit à la synthèse d'oligomères. Néanmoins, en modifiant la structure des ligands il est possible de défavoriser cette réaction d'élimination et d'obtenir des polymères de hautes masses molaires à partir de complexes de nickel et de palladium. Ces deux métaux étant peu oxophiles, les catalyseurs dont ils sont dérivés peuvent également copolymériser l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires conventionnels ou homopolymériser l'éthylène en milieu dispersé aqueux.<sup>15-18</sup>

Parmi les ligands développés pour ces deux métaux, quatre grandes catégories de catalyseurs ont vu le jour : les catalyseurs de type Brookhart<sup>19</sup> (diimine de nickel ou de palladium), les catalyseurs de type Grubbs<sup>20</sup> (phénoxyimine de nickel), les catalyseurs dérivés des catalyseurs de Keim<sup>21</sup> (phosphino-énolate de nickel) et les catalyseurs de type Drent<sup>22</sup> (phosphino-sulfonate de palladium) (Figure 5).

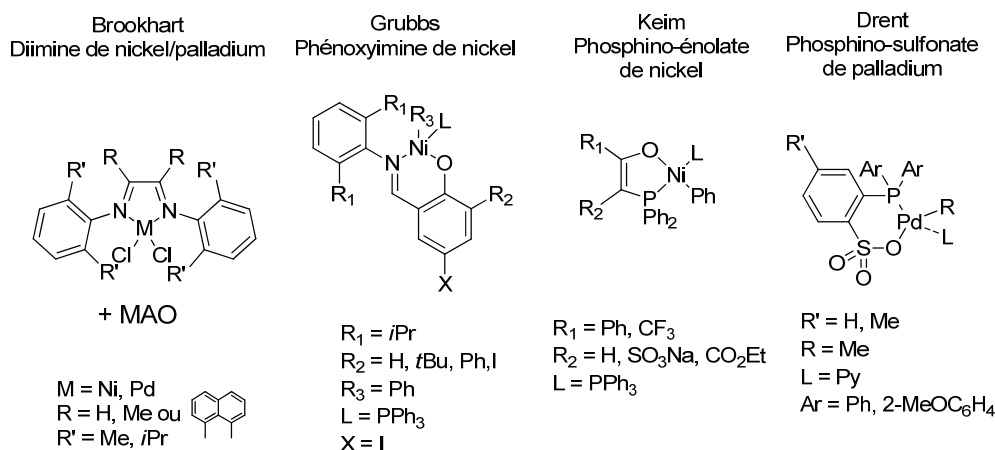


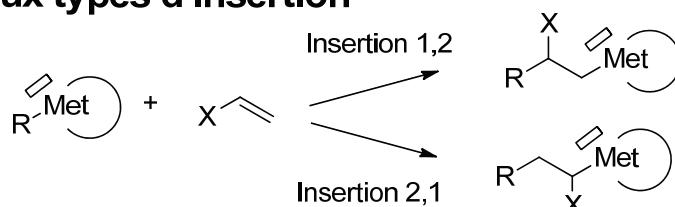
Figure 5. Structure générale des précurseurs de catalyseurs à base nickel et de palladium pour l'homopolymérisation de l'éthylène.

#### a) Homopolymérisation de l'éthylène

Les diimines de nickel ou de palladium<sup>19</sup> et les phénoxyimines de nickel<sup>20</sup> produisent des PE plutôt de basse densité avec une activité plus faible que les catalyseurs traditionnels Ziegler-Natta ou Phillips. Ces polymères sont en effet ramifiés (30 à 100 ramifications pour 1 000 carbones avec les

catalyseurs de type Brookhart et 20 à 50 ramifications pour 1 000 carbones avec les catalyseurs de type Grubbs) à cause de la réaction de *chain-walking*. Le mécanisme de cette réaction implique plusieurs réactions successives de  $\beta$ -H-élimination suivie d'une réinsertion 2,1 de la chaîne de polymère insaturée libérée (Schéma 2).<sup>19</sup> Ce mécanisme est plus marqué avec les complexes de palladium que de nickel. Les masses molaires des PE synthétisés avec ces catalyseurs sont généralement de  $10^4 - 10^5$  g/mol.

### Deux types d'insertion



### Mécanisme de chain-walking

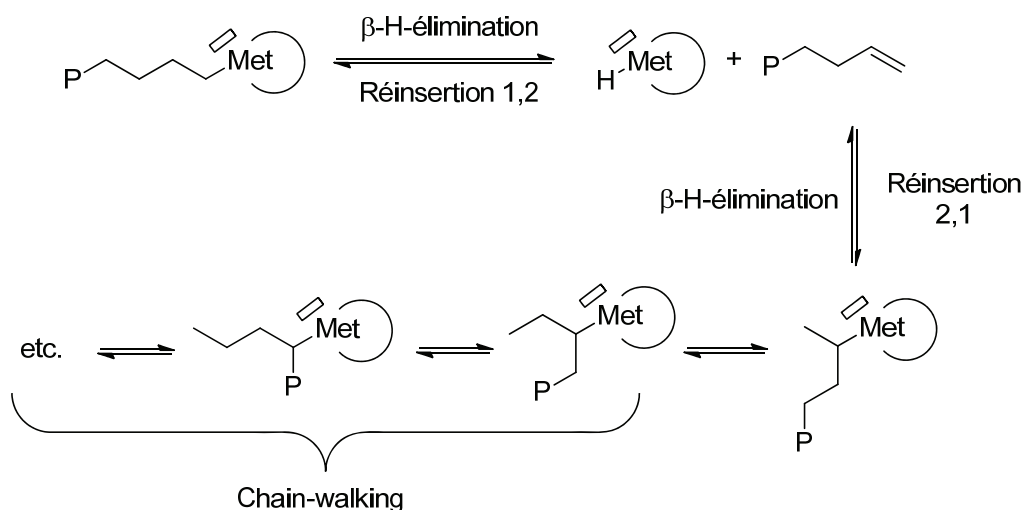


Schéma 2. Mécanisme de la réaction de chain-walking.

Les phosphino-énolates de nickel, qui sont directement dérivés des catalyseurs de Keim utilisés dans le procédé SHOP, sont plus favorables à la réaction de  $\beta$ -H-élimination que les deux catalyseurs précédents mais insèrent mal les  $\alpha$ -oléfines, ce qui bloque le phénomène de chain-walking. Les catalyseurs du procédé SHOP produisent donc des  $\alpha$ -oléfines linéaires de 4 à 20 carbones.<sup>21</sup> Cependant en présence de pièges à phosphine, comme le  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ , des PE linéaires peuvent être synthétisés.<sup>23</sup> L'activité du catalyseur ou les masses molaires peuvent également être augmentées en remplaçant les substituants du phosphore ( $\text{Ph} < \text{Et} \approx \text{tBu} < \text{iPr} < \text{cHex}$ ),<sup>24</sup> ou le phényle en position  $\text{R}_1$  et l'hydrogène en position  $\text{R}_2$  par des groupements électro-attracteurs (Figure 5).<sup>16, 23</sup>

Les catalyseurs de Drent ont été, quant à eux, développés pour la copolymérisation de l'éthylène et des acrylates.<sup>22</sup> Cependant, ils sont aussi capables d'homopolymériser l'éthylène. Comme ces catalyseurs ne sont pas propices à la réaction de  $\beta$ -H-élimination,<sup>25</sup> les PE synthétisés sont quasi-



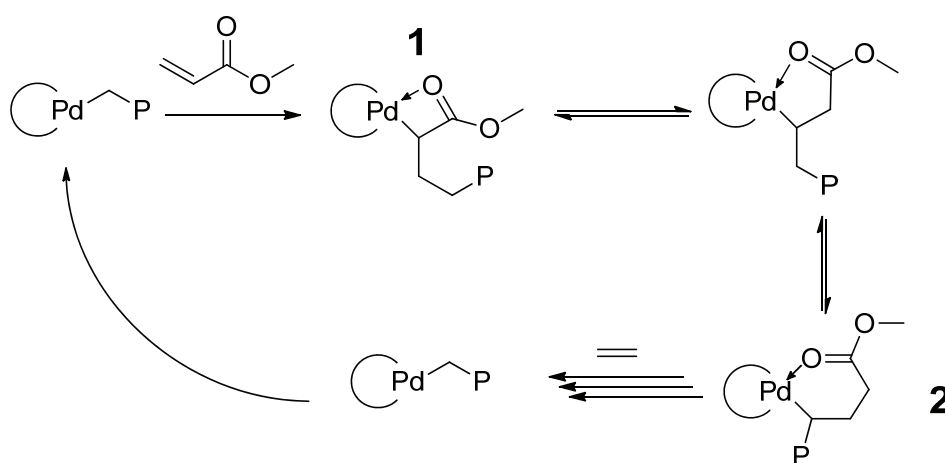
linéaires (1 à 10 ramifications pour 1 000 carbones) et peuvent atteindre des masses molaires élevées ( $10^5$  g/mol).<sup>26, 27</sup>

### ***b) Copolymérisation statistique de l'éthylène et des monomères polaires***

Le nickel et le palladium étant moins oxophiles que les métaux présentés précédemment, ils autorisent la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires. Lorsque ces derniers sont ajoutés au milieu de polymérisation, ils peuvent se coordonner sur le centre métallique comme cela est illustré sur la Figure 3. Mais contrairement à ce qui est observé avec les métaux plus sensibles de la gauche du tableau périodique, les chélates formés n'occupent pas irréversiblement la lacune de coordination et ne bloquent donc pas la coordination de nouveaux monomères. La polymérisation est alors ralentie mais reste possible.

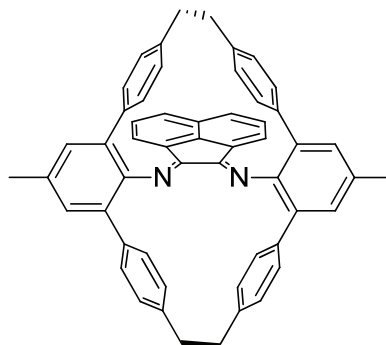
#### **• Diimines de palladium et de nickel**

Les diimines de palladium permettent la copolymérisation statistique de l'éthylène avec plusieurs acrylates, cependant l'incorporation du monomère polaire est limitée (< 10 % molaire).<sup>28, 29</sup> Les copolymères synthétisés ont des masses molaires relativement élevées ( $10^4$  g/mol) et sont très ramifiés (100 ramifications pour 1 000 carbones). De plus, les unités acrylates sont situées aux extrémités des ramifications. Cela est causé par un réarrangement de l'extrémité de chaîne après l'insertion d'un acrylate (Schéma 3).<sup>30</sup> L'insertion d'un acrylate conduit à la formation d'un chélate stable (**1**) qui bloque la polymérisation. Celle-ci ne redémarre qu'après la transformation du chélate en cycle à six centres (**2**) par la réaction de chain-walking. Lorsque ce chélate est formé, la barrière énergétique associée à l'insertion d'un éthylène est abaissée. La polymérisation peut alors redémarrer. Avec ces systèmes catalytiques, l'insertion de l'acrylate augmente avec sa concentration dans le milieu réactionnel, mais cela est accompagné d'une baisse de l'activité des catalyseurs et des masses molaires.



**Schéma 3. Mécanisme du réarrangement de l'extrémité de chaîne après l'insertion d'une unité acrylate en copolymérisation avec l'éthylène par les diimines de palladium.**

En 2007, Guan *et al.* sont parvenus à améliorer l'insertion en acrylate (jusqu'à 25 % molaire) en augmentant l'encombrement du ligand diimine (Figure 6).<sup>31</sup> En 2002, Johnson *et al.* ont montré que les diimines de nickel peuvent également copolymériser l'éthylène et les acrylates, mais la réaction doit être effectuée à plus haute température (120 °C) et plus haute pression (340 bar d'éthylène).<sup>32, 33</sup> Les copolymères obtenus sont moins ramifiés que leurs équivalents synthétisés à partir de complexes de palladium (> 30 ramifications pour 1 000 carbones) et les unités acrylates ne sont plus situées aux extrémités des ramifications mais au sein du squelette. Cependant leur incorporation est faible ( $\approx 1\%$ ).



**Figure 6. Ligand diimine de Guan.**

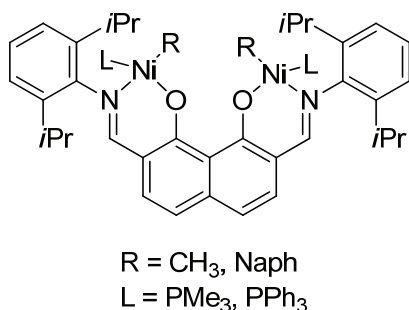
La copolymérisation du 1-hexène et de plusieurs éthers vinyliques ( $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  avec  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  et  $\text{SiPh}_3$ ) a également été rapportée par Jordan *et al.*<sup>34</sup> Comme pour les copolymères éthylène/acrylates, les copolymères produits sont très ramifiés (100 ramifications pour 1 000 carbones) et les fonctions polaires sont situées majoritaires aux extrémités des ramifications. L'insertion en monomère polaire reste également limitée (jusqu'à 20 % molaire).

#### • Phénoxyimines de nickel

Les phénoxyimines de nickel ont été utilisées en présence de MAO par Carlini et Li pour la copolymérisation de l'éthylène et du méthacrylate de méthyle (MMA).<sup>35-37</sup> Les copolymères obtenus balayent une large gamme de composition (6 à 80 % molaire de MMA insérés) et possèdent des masses molaires élevées ( $10^4 - 10^5$  g/mol). Cependant le mécanisme de polymérisation n'est pas clairement établi et les dispersités sont importantes ( $D > 10$ ). Un mécanisme de polymérisation par voie radicalaire est toutefois envisageable comme cela a été montré pour l'homopolymérisation du MMA.<sup>38</sup> En effet, la coordination et l'insertion d'une unité de méthacrylate dans la liaison nickel-alkyle conduirait à la rupture homolytique de la liaison métal-carbone, libérant ainsi un complexe de nickel réduit et un macroradical capable d'amorcer la polymérisation radicalaire du méthacrylate. Les radicaux propagateurs peuvent par la suite s'additionner sur le complexe réduit pour reformer la liaison métal-carbone avant d'être éliminés par une réaction de  $\beta$ -H-élimination. Ce mécanisme de polymérisation, proposé par les auteurs, n'a cependant pas été prouvé. En revanche, au laboratoire C2P2, nous avons montré que la rupture de la liaison nickel-carbone est accélérée par la présence de phosphine, permettant ainsi d'utiliser les phénoxyimines de nickel comme amorceur radicalaire pour la

polymérisation du MMA.<sup>39</sup> Cette fragilisation de la liaison nickel-carbone par les phosphines à d'ailleurs était mise à profit pour le développement d'une nouvelle technique de polymérisation duale catalyse-radicalaire, qui sera abordée dans la partie I.3.1.

Récemment, Campora *et al* ont rapporté la copolymérisation statistique de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle (MA) avec les phénoxyimines de nickel. Cependant, les masses molaires et le taux d'insertion en acrylate sont très faibles, respectivement 1 900 g/mol et 0,7 % molaire.<sup>40</sup> Une copolymérisation plus efficace a été obtenue par Marks *et al.* grâce à l'utilisation de complexes bimétalliques (Figure 7).<sup>41</sup> Les masses molaires et l'incorporation du (méth)acrylate de méthyle, principalement dans le squelette du polymère, ont ainsi été augmentées à 8 000 g/mol et 10 % molaire respectivement. Les copolymères sont cependant modérément ramifiés (40 ramifications pour 1 000 carbones).



**Figure 7. Catalyseurs bimétalliques de Marks.**

La copolymérisation avec des norbornènes fonctionnalisés a été rapporté pareillement par Grubbs *et al.*<sup>42</sup> Les copolymères sont linéaires (< 15 ramifications pour 1 000 carbones) et de masses molaires modérées (10<sup>4</sup> g/mol) mais le taux d'insertion en norbornènes est inférieur à 10 % molaire. Les complexes bimétalliques utilisées par Marks produisent aussi des copolymères d'éthylène et de norbornènes fonctionnalisés similaires mais plus ramifiés (40 ramifications pour 1 000 carbones).

#### • Phosphino-énolates de nickel

La copolymérisation de l'éthylène et de l'acrylate d'hexyle a été tentée par Johnson *et al.* avec des phosphino-énolates de nickel.<sup>43</sup> Les copolymères sont linéaires (10 ramifications pour 1 000 carbones) et de basses masses molaires (10<sup>3</sup> g/mol) et le taux d'insertion en acrylate est très faible (0,5 % molaire). En revanche, la copolymérisation avec les méthacrylates semble impossible avec ce type de catalyseur. Dans le cas du MMA, Gibson *et al.* ont produit du PE de faibles masses molaires (10<sup>3</sup> g/mol) dont chaque extrémité est fonctionnalisée par une unité méthacrylate.<sup>44</sup> Une réaction de β-H-élimination aurait lieu après chaque unité méthacrylate insérée.

- **Phosphino-sulfonates de palladium**

En 2002, Drent *et al.* ont été les premiers à rapporter la synthèse de copolymères parfaitement linéaires d'éthylène et de MA grâce aux phosphino-sulfonates de palladium.<sup>22</sup> Les copolymères, de masses molaires comprises entre 4 à 14 kg/mol, présentent en effet une seule ramification pour 1 000 carbones. L'incorporation en acrylate est limitée à 20 % molaire. L'étude de ces catalyseurs a été poussée par plusieurs groupes dont ceux de Nozaki, Claverie et Mecking.<sup>26, 27, 45-47</sup> Il a ainsi été montré que plusieurs paramètres comme la concentration en acrylate, la structure du ligand et la base de Lewis (ligand L sur la Figure 5) influencent fortement la polymérisation et les caractéristiques des copolymères synthétisés. Par exemple, l'incorporation en acrylate est améliorée (jusqu'à 50 % molaire) par l'augmentation de la concentration du monomère polaire, mais cela est également accompagné d'une diminution de l'activité des catalyseurs. L'augmentation de l'encombrement du substituant présent sur l'atome de phosphore (groupement Ar sur la Figure 5) permet néanmoins d'améliorer l'activité des catalyseurs et les masses molaires des copolymères (jusqu'à 40 000 g/mol). Enfin, le remplacement de la pyridine (L) par du DMSO permet également d'améliorer l'activité des catalyseurs.

Contrairement aux diimines de palladium, les phosphino-sulfonates de palladium permettent d'obtenir des copolymères dans lesquels les acrylates sont insérés dans le squelette du polymère. Avec les diimines de palladium, l'insertion d'un acrylate bloque la polymérisation par la formation du chélate **1** sur le Schéma 3. La réaction de chain-walking est alors nécessaire pour modifier le chélate et permettre à nouveau la coordination d'éthylène. Avec les phosphino-sulfonates de palladium, le chélate **1** n'est pas suffisamment stable pour empêcher la coordination de l'éthylène.

Grâce aux phosphino-sulfonates de palladium, une large gamme de monomères a été copolymérisée avec l'éthylène : acétate de vinyle (VAc),<sup>48</sup> acrylonitrile,<sup>49, 50</sup> fluorure de vinyle,<sup>51, 52</sup> éther vinylique,<sup>53</sup> acrylamides,<sup>45, 54</sup> *N*-vinylpyrrolidone,<sup>54</sup> etc. Quel que soit le comonomère, les copolymères synthétisés sont linéaires (< 10 ramifications pour 1 000 carbones). Leurs masses molaires et la quantité de monomères polaires insérés dépendent de la nature de ce dernier. Pour l'acétate de vinyle et le fluorure de vinyle, qui n'ont jamais pu être copolymérisés avec d'autres catalyseurs, le taux d'insertion est très faible (respectivement < 2 et < 4 % molaire) et les masses molaires rapportées sont inférieures à 10<sup>4</sup> g/mol. L'acrylonitrile est également un monomère qui n'a pas pu être copolymérisé avec d'autres catalyseurs. Son taux d'insertion est comparable à celui des acrylates (< 10 % molaire) et tandis que les masses molaires des copolymères peuvent atteindre 12 000 g/mol pour les taux d'insertion les plus bas. Les éthers vinyliques (CH<sub>2</sub>=CHOR avec R = Et, Bu et *t*Bu), la *N*-vinyl pyrrolidone et les acrylamides conduisent également à des copolymères contenant peu de comonomères (7 % molaire) et dont les masses molaires sont comprises entre 1 000 et 5 000 g/mol.

## I.2.2 Par polymérisation radicalaire

Avant de s'intéresser aux spécificités de la polymérisation radicalaire de l'éthylène, il est nécessaire de rappeler son mécanisme (Schéma 4). Comme pour les monomères vinyliques, celui-ci est divisé selon les étapes classiques d'une polymérisation radicalaire : amorçage (réaction 1), propagation (réaction 2), terminaison (3 et 4) et transfert (5 à 9), cependant toutes ces réactions n'ont pas obligatoirement lieu selon les conditions de polymérisation. Par exemple, le transfert au monomère ou la terminaison par dismutation ne sont pas observés sauf lorsque la température dépasse 200 °C.

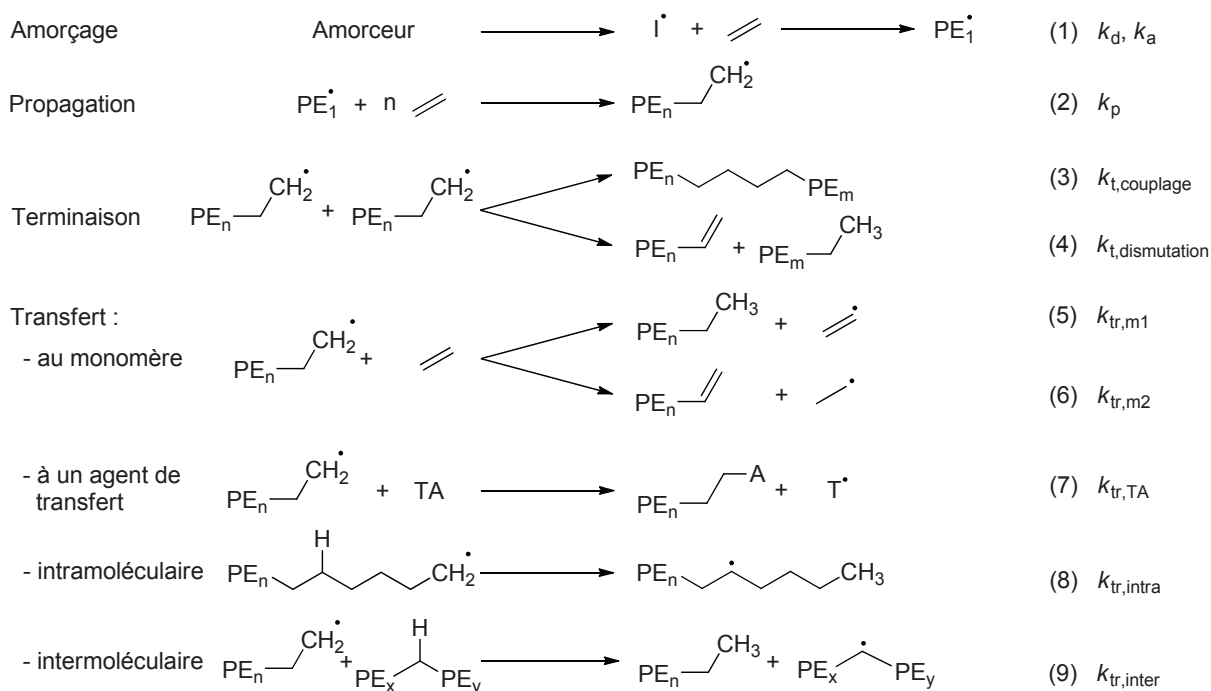


Schéma 4. Mécanisme complet de la polymérisation radicalaire de l'éthylène.

### I.2.2.1 Haute pression et haute température

La polymérisation industrielle de l'éthylène par voie radicalaire implique des procédés à haute pression (> 1 000 bar) et haute température (> 150 °C). L'éthylène étant un monomère gazeux et inflammable, ces procédés comportent des risques importants. Afin de comprendre pourquoi de telles conditions sont utilisées, nous allons nous intéresser à l'effet de ces deux paramètres sur la propagation. Les mécanismes de formation des ramifications seront également expliqués.

#### a) *Propagation et terminaison*

Les conditions de polymérisation et l'utilisation d'un matériel adapté rendent difficile la détermination des constantes de vitesse indépendamment les unes des autres. La plupart des données de la littérature portent donc sur le rapport  $k_p/k_t^{1/2}$ ,<sup>55</sup> où  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation et  $k_t$  est la constante de vitesse de terminaison. L'étude réalisée par Symcox et Ehrlich montre que le

rapport  $k_p/k_t^{1/2}$  augmente avec la pression (voir Tableau 2).<sup>56</sup> Pareillement, la compilation de résultats réalisée par Mortimer et Ehrlich montre que  $k_p/k_t^{1/2}$  augmente avec la température.<sup>55</sup> Il faut noter que ces dernières données sont extrapolées à une pression de 1 bar pour pouvoir être comparées (Tableau 3). Ces résultats expliquent pourquoi la polymérisation radicalaire de l'éthylène n'est efficace qu'à haute pression et haute température. D'après le brevet déposé initialement par la ICI sur la polymérisation radicalaire haute pression de l'éthylène, les masses molaires augmenteraient avec la pression mais ne seraient pas affectées par la température.<sup>57</sup>

**Tableau 2. Variation avec la pression des valeurs de  $k_p/k_t^{1/2}$  à 129°C.<sup>56</sup>**

Pression (bar)	$k_p/k_t^{1/2}$ (mol <sup>-1/2</sup> s <sup>-1/2</sup> )
750	0,22
1 000	0,30
1 500	0,40
2 000	0,54
2 000	0,73

**Tableau 3. Variation avec la température des valeurs de  $k_p/k_t^{1/2}$  extrapolées à 1 bar.<sup>55</sup>**

Température (°C)	$k_p/k_t^{1/2}$ (mol <sup>-1/2</sup> s <sup>-1/2</sup> )
-20	0,009
83	0,15
129	0,17
130	0,21
250	1,7

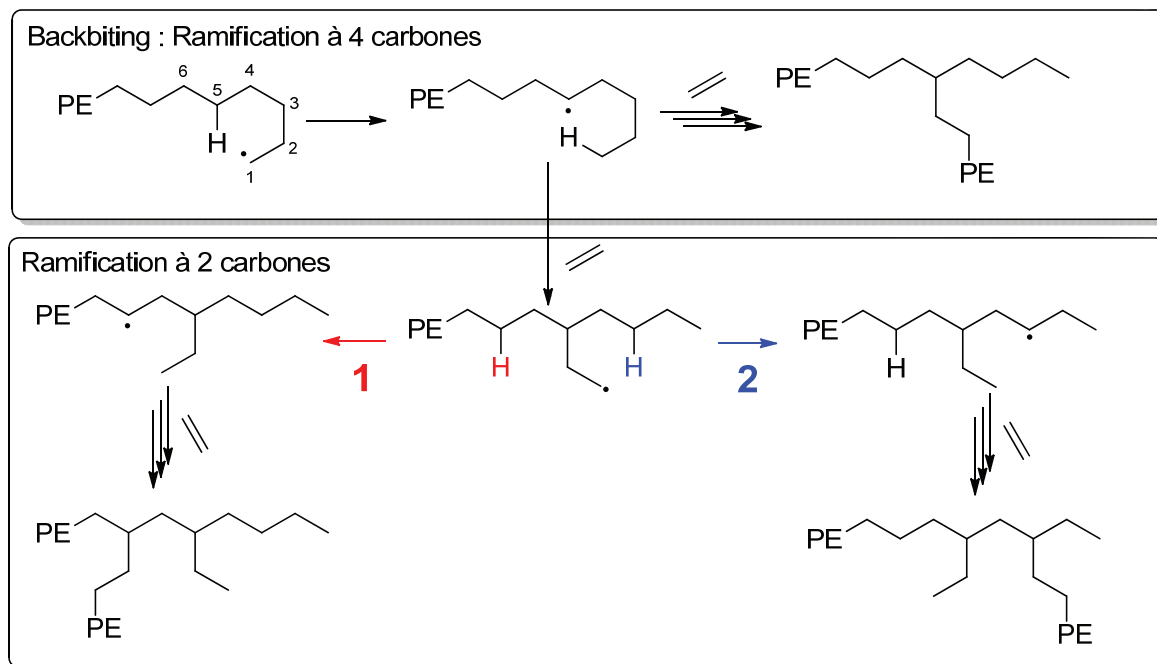
#### **b) Transfert**

Les polyéthylènes industriels produits par la voie radicalaire sont fortement ramifiés. Ces ramifications proviennent des réactions de transfert d'hydrogène intra- et inter-moléculaires (réactions 8 et 9). Ces réactions sont favorisées par la structure des radicaux propagateurs, qui sont des radicaux primaires en polymérisation de l'éthylène. Le transfert des hydrogènes sur les chaînes de polymère produit des radicaux secondaires, conduisant ainsi à un gain de stabilité. Ces radicaux sont néanmoins capables de réamorcer la polymérisation, ce qui engendre la formation des ramifications. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories : les ramifications courtes et les ramifications longues.

Au vu de la très grande réactivité des radicaux propagateurs, on pourrait s'attendre à ce que les réactions de transfert soient totalement aléatoires. Pourtant, la formation des ramifications courtes est extrêmement sélective. Elles sont en effet composées généralement de segments de deux ou quatre carbones. Leurs mécanismes de formation sont illustrés par le Schéma 5.<sup>58</sup> La génération des ramifications courtes à quatre carbones (ou ramifications butyles) est expliquée par le transfert préférentielle de l'hydrogène en position 5 car il permet la formation d'un intermédiaire réactionnel cyclique à 6 atomes.<sup>59</sup> Il a été montré que même si le transfert de l'hydrogène en position 4 et 6 est favorisé par la présence d'un substituant phényle sur ces carbones, le transfert de l'hydrogène en position 5 reste majoritaire. Cette réaction est appelée réaction de *backbiting*.

Après la réaction de *backbiting*, la polymérisation est réamorcée. Cependant, l'addition de la première unité éthylène peut être suivie d'une nouvelle réaction de *backbiting*.<sup>60</sup> Deux hydrogènes sont susceptibles d'être arrachés. Si le transfert a lieu sur la chaîne de polymère (**H**), il y a alors formation

d'une ramification 2-éthylhexyle. Si le transfert a lieu sur la ramification butyle (**H**), deux ramifications éthyle successives sont produites.



**Schéma 5. Mécanisme de formation des ramifications courtes en polymérisation radicalaire de l'éthylène.**

Les ramifications longues (six carbones ou plus) sont issues quant à elles des réactions de transfert sur les hydrogènes en position supérieure à 6 et suivies par le réamorçage de la polymérisation. Hormis le cas des polymérisations en milieu très dilué, ces réactions sont majoritairement intermoléculaires.

Il a été vérifié expérimentalement que le nombre de méthyles pour 1 000 carbones, qui est directement relié au nombre de ramifications, augmente avec l'élévation de la température ou la diminution de la pression.<sup>61-63</sup> Cela est en accord avec une expérience menée par la société DuPont en 1957 dans laquelle l'éthylène a été polymérisé à très haute pression (5 000 bar) et une température modérée (60°C).<sup>64</sup> Le polymère obtenu est un PEHD avec 1 ramification pour 1 000 carbones. A l'inverse, la polymérisation de l'éthylène à moins de 10 bar conduit à la formation d'un polymère très ramifié.<sup>65</sup>

### I.2.2.2 Basse pression et basse température

Comme nous venons de le voir, la polymérisation radicalaire de l'éthylène n'est efficace qu'à haute pression et haute température. Néanmoins, plusieurs groupes ont essayé d'obtenir du PE dans des conditions de polymérisation plus douces, principalement afin de contourner le brevet initial déposé par la ICI qui englobe les pressions supérieures à 500 bar et les températures au-delà de 200 °C.<sup>3</sup>

L'éthylène est un monomère gazeux à température ambiante et pression atmosphérique. Son point critique se situe en effet à 50,4 bar et 9,2°C.<sup>66</sup> En conséquence, lorsque la polymérisation de

l'éthylène est réalisée dans des conditions « douces », celui-ci peut se retrouver sous deux formes : gazeux ou supercritique.

La polymérisation de l'éthylène a été tentée en phase gaz<sup>65</sup> (pression < 30 bar). Sans surprise, les rendements sont extrêmement faibles et les polyéthylènes synthétisés sont très ramifiés. La polymérisation d'éthylène en phase supercritique a également été réalisée entre 30 et 100 °C à une pression inférieure à 500 bar.<sup>67-69</sup> Pareillement, les rendements restent très faibles malgré l'augmentation de la pression.

#### ***a) Ajout d'un acide de Lewis***

Afin de compenser la faible réactivité de l'éthylène en polymérisation radicalaire dans des conditions douces, des études ont été menées sur l'utilisation d'acides de Lewis (alkyles d'aluminium, lithium « nu » ou encore  $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ ) comme activateur.<sup>70-72</sup> L'interaction de l'éthylène sur le métal induit un appauvrissement électronique de sa double liaison. Cela a pour conséquence de réduire l'énergie d'activation de la réaction d'addition du radical sur le monomère. Du polymère a ainsi été obtenu pour des pressions inférieures à 50 bar mais les rendements et les masses molaires restent faibles (inférieures à 2 000 g/mol). De plus, les acides de Lewis les plus efficaces sont onéreux, ce qui fait que ces systèmes ne sont pas une solution viable pour une production industrielle.

#### ***b) Ajout d'un solvant***

La polymérisation de l'éthylène a également été réalisée en présence de solvant organique. Dans ce cas, le milieu réactionnel peut être monophasique, si les conditions de réaction sont au-delà du point critique du mélange éthylène-solvant, ou biphasique, avec une phase supercritique ou gazeuse d'éthylène et une phase liquide de solvant dans laquelle l'éthylène et l'amorceur radicalaire sont dissouts. La polymérisation a alors lieu dans la phase liquide.

Khomiskovskii a été le premier à rapporter un effet du solvant sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène en 1979.<sup>73</sup> Cela a été confirmé par Myshkin qui trouva un lien entre le rendement et la constante diélectrique du solvant.<sup>74</sup> Il a été montré récemment, au laboratoire C2P2 pendant la thèse d'Etienne Grau, que la polymérisation pouvait être « activée » considérablement en choisissant judicieusement la nature du solvant<sup>75</sup> : les rendements sont plus ou moins accrus en fonction du solvant utilisé. L'effet du solvant sur le rendement est illustré dans le Tableau 4<sup>76</sup> qui regroupe une série de polymérisations dans une large gamme de solvants. Cette compilation confirme l'inefficacité de la polymérisation de l'éthylène dans des conditions plus douces que les conditions industrielles en l'absence de solvant (expérience 1). De même, le toluène (expérience 4), qui est l'un des premiers solvants à avoir été testés en polymérisation de l'éthylène conduit à un rendement très faible. En revanche, d'autres solvants comme le carbonate de diméthyle (expérience 12) ou le



tétrahydrofurane (expérience 21) conduisent à des rendements trois à cinq fois plus élevés que ceux obtenus dans le toluène.

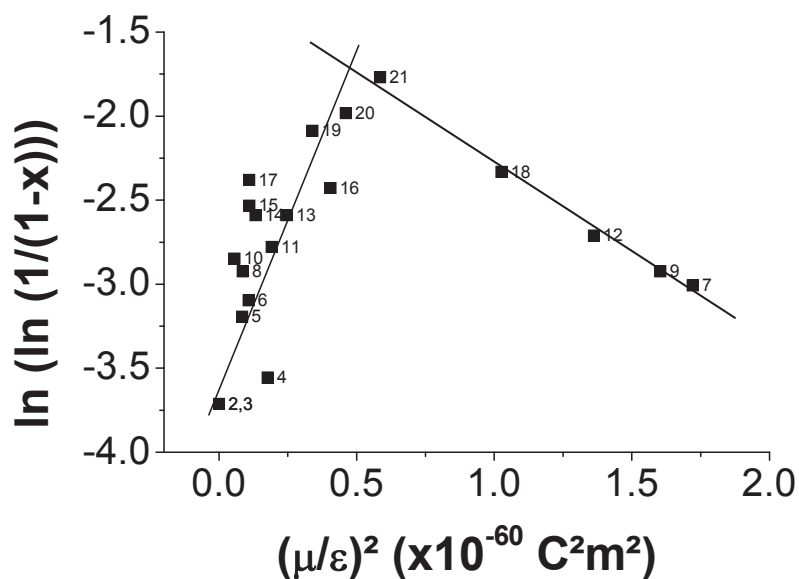
**Tableau 4. Effet du solvant en polymérisation radicalaire de l'éthylène.**<sup>a, 76, 77</sup>

Exp.	Solvant	Rdt. (g)	$T_f$ (°C) <sup>b</sup>	Crist. (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	$\bar{D}^{c,d}$
1	Aucun	0,1	105,3	46	3 010	1,3
2	Cyclohexane	0,6	115,5	58	4 800	2,2
3	Heptane	0,65	116,7	55	4 700	2,1
4	Toluène	0,7	115,9	63	2 340	1,9
5	DMSO	1	112,7	43	1 910	3,5
6	Acétonitrile	1,1	115,5	59	1 370	2,2
7	Carbonate de diéthyle	1,2	117,8	62	7 150	2,5
8	<i>N,N</i> -diméthylformamide	1,3	108,5	47	530	2,9
9	Ether diéthylique	1,3	109,0	52	1 370	1,4
10	Ethanol	1,4	117,6	63	2 130	2,4
11	Acétone	1,5	115,2	62	1 710	2,0
12	Carbonate de diméthyle	1,6	117,9	57	11 720	2,5
13	Butanone	1,8	61	nd	370	1,2
14	Butyrolactone	1,8	nd	nd	570	1,4
15	Butan-2-ol	1,9	116,4	68	2 070	2,8
16	Cyclohexanone	2,1	nd	nd	1 760	1,5
17	Butan-1-ol	2,2	117,8	58	4 130	2,4
18	Acétate d'éthyle	2,3	115,2	54	3 760	3,3
19	Dichlorométhane	2,7	105,1	46	1 050	1,6
20	1,4-dioxane	3,2	118,9	65	1 300	2,2
21	Tétrahydrofurane	3,9	115,2	58	1 190	1,9

a : 4h, 70 °C, 100 bar d'éthylène, AIBN, 50 mg, solvant 50 mL. b : déterminés par DSC. c : déterminées par CES-TCB. d :  $\bar{D} = M_w/M_n$ .

L'effet du solvant sur le mécanisme de polymérisation n'est pas encore complètement identifié et fait toujours l'objet de recherches. Toutefois il a été démontré que le rendement est lié au rapport  $(\mu/\epsilon)^2$ ,<sup>77</sup> où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant et  $\mu$  son moment dipolaire. En traçant  $\ln(\ln(1/(1-x)))$  en fonction de  $(\mu/\epsilon)^2$ , avec  $x$  représentant la conversion en éthylène, une courbe en forme de  $\Lambda$  est obtenue (Figure 8).

L'activation de la réaction n'est pas le seul effet du solvant sur la polymérisation de l'éthylène. Le solvant peut également jouer le rôle d'agent de transfert comme le confirme les différentes masses molaires mesurées (Tableau 4). Le pouvoir transférant d'un solvant n'étant pas corrélé à sa capacité à activer la polymérisation, un compromis doit être trouvé entre les deux effets en fonction des caractéristiques souhaitées pour le polymère. Par exemple, le carbonate de diméthyle donne accès aux masses molaires les plus élevées et à des rendements modérés, alors que le tétrahydrofurane produit 2,5 fois plus de polymère mais avec des masses molaires 10 fois plus faibles.



**Figure 8. Effet du solvant sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène en fonction de sa constante diélectrique et de son moment dipolaire. 4h, 70 °C, 100 bar d'éthylène, AIBN, 50 mg, solvant 50 mL (numération des solvants associée au Tableau 4).<sup>77</sup>**

La polymérisation de l'éthylène a également été réalisée dans plusieurs mélanges de solvants à partir du toluène, du tétrahydrofurane (THF) et du carbonate de diéthyle (DEC).<sup>77</sup> Les points de la Figure 8 associés à ces solvants sont situés aux 3 extrémités de la courbe (respectivement **4**, **21** et **7**) permettant ainsi de couvrir toute la gamme de  $(\mu/\epsilon)^2$  étudiée. La Figure 9 représente  $\ln(\ln(1/(1-x)))$  en fonction de  $(\mu/\epsilon)^2$  pour les mélanges de solvants. Il confirme l'allure de la courbe précédente et montre qu'à partir d'un mélange de deux solvants ayant un effet limité sur le rendement (toluène/DEC, 50/50 v/v), il est possible d'obtenir un  $(\mu/\epsilon)^2$  très proche de celui du THF. Le toluène et le DEC étant moins transférants que le THF, il est donc possible d'obtenir un mélange de solvants conduisant à des rendements similaires à ceux du THF tout en réduisant les réactions de transfert induites par ce dernier. Ainsi, l'effet activateur du solvant ne serait pas lié à sa nature chimique, mais aux propriétés physiques du milieu réactionnel.

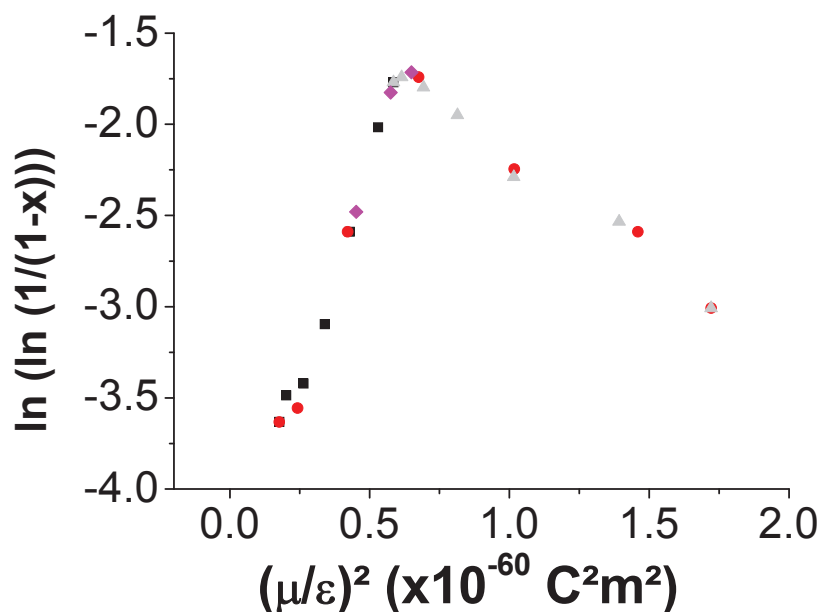


Figure 9. Effet d'un mélange de solvants sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène en fonction de sa constante diélectrique et de son moment dipolaire. ■ THF-toluène, ▲ THF-DEC, ● toluène-DEC, ◆ THF-toluène-DEC. 4h, 70 °C, 100 bar d'éthylène, AIBN, 50 mg, solvant 50 mL.<sup>77</sup>

L'impact du solvant sur le mécanisme de polymérisation n'a pas encore été clairement établi mais l'hypothèse suivante a été émise. Les espèces en solutions (radicaux propagateurs et monomères) sont entourés par les molécules de solvant (ou du mélange de solvants), formant ainsi une cage de solvation (Schéma 6). La rigidité de cette cage dépendrait des interactions entre le solvant et les espèces en solution. Lorsque  $(\mu/\epsilon)^2$  est faible, la cage de solvation serait fragile et posséderait donc avec une durée de vie courte. Pour que l'addition d'un radical ( $P_n^\bullet$ ) sur un monomère ( $M$ ) puisse avoir lieu, il faut que les deux espèces soient présentes dans la même cage. En réduisant la durée de vie de la cage de solvation, la réaction de propagation serait donc défavorisée. L'augmentation de  $(\mu/\epsilon)^2$  rendrait la cage de solvation de plus en plus stable, augmentant ainsi sa durée de vie et donc la probabilité qu'un radical rencontre un monomère, jusqu'à un point critique. Au delà de ce point, la rigidité des cages empêcherait leurs interpénétrations.

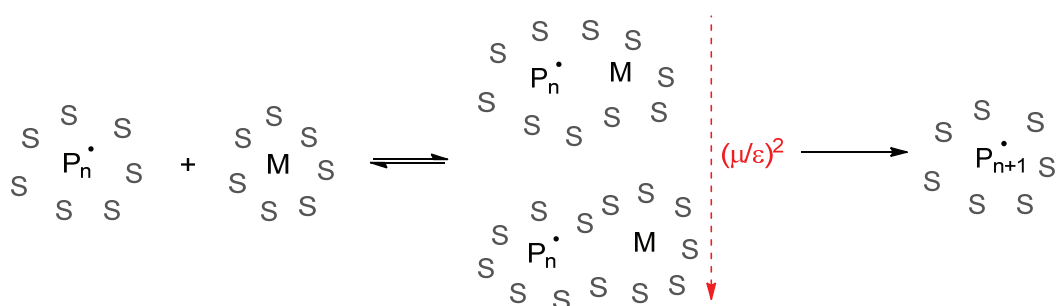


Schéma 6. Interprétation de l'activation par le solvant de la polymérisation radicalaire de l'éthylène à l'aide des cages de solvation.

### I.2.2.3 Copolymérisation avec les monomères polaires

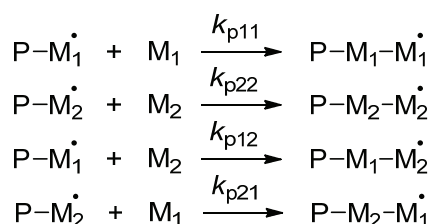
La copolymérisation par chimie radicalaire de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires existe industriellement. Les EVA, qui sont des copolymères statistiques d'éthylène et de VAc, sont les plus répandus mais des copolymères avec les acrylates et l'acide acrylique sont également produits. Les conditions de polymérisation varient en fonction des proportions souhaitées de chaque monomère. Pour les copolymères contenant jusqu'à 60 % massique d'éthylène, les gammes de pressions et de températures utilisées sont proches de celles de l'homopolymérisation industrielle de l'éthylène. Les copolymères sont alors ramifiés. En revanche, la pression et la température sont diminuées lorsque le taux d'insertion du comonomère doit être augmenté.

L'étude de la copolymérisation de l'éthylène avec divers monomères a été réalisée, donnant ainsi accès aux rapports de réactivité.<sup>55</sup> Le Tableau 5 récapitule les rapports de réactivité pour certains monomères courants.

**Tableau 5. Rapport de réactivité en copolymérisation de l'éthylène et de monomères polaires.<sup>55</sup>**

Comonomère	$r_{\text{éthylène}}$	$r_{\text{comonomère}}$	Pression (bar)	Température (°C)
Acétate de vinyle	0,82	0,99	1 020 - 2 040	120
Acrylate de méthyle	0,042	5,5	1 360	130-152
Acrylate de <i>n</i> -butyle	0,052	3	1 360	130-152
méthacrylate de méthyle	0,03	18	1 360	130
méthacrylate de <i>n</i> -butyle	0,04	25	1 360	130
Acide acrylique	0,02	4	1 160-2 040	140-226
Acide méthacrylique	0,008	4	2 040	160-200
Styrène	0,04	2	1 500- 2 500	100-280
1-butène	3,4	0,86	1 020-1 700	130-220

Les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  sont définis respectivement par le rapport des constantes de vitesse de  $k_{p11}/k_{p12}$  et  $k_{p22}/k_{p21}$  (Schéma 7). Comme on peut le voir dans le Tableau 5, ceux-ci sont toujours « en faveur » de la consommation du monomère polaire, à l'exception de ceux déterminés pour la copolymérisation avec le VAc. Cela signifie que pour obtenir des enchaînements longs d'unités d'éthylène dans les copolymères, le milieu de réaction doit être très riche en éthylène (haute pression).



**Schéma 7. Réactions de propagation en copolymérisation.**

En parallèle de la production industrielle des copolymères, la copolymérisation de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires a été également étudiée à basse pression.<sup>76, 78, 79</sup> Les polymères obtenus contiennent généralement des quantités limitées d'éthylène. De plus, l'éthylène est présent sous la forme d'unités isolées dans le polymère. Aucun enchaînement n'est observé. Par exemple, la copolymérisation d'éthylène (35 bar) et du MA conduit à la formation d'un copolymère contenant jusqu'à 45 % molaire d'éthylène avec des masses molaires de  $10^4 - 10^5$  g/mol et une dispersité inférieure à 2.<sup>79</sup> Comme pour l'homopolymérisation de l'éthylène, l'utilisation d'acide de Lewis a été étudiée afin d'augmenter la quantité d'éthylène insérée.<sup>78, 79</sup> En présence de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou de triflate de scandium ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ) le taux d'insertion en éthylène est augmenté (jusqu'à 50 %) ainsi que les rendements mais les masses molaires sont diminuées.

Comme cela a été expliqué précédemment, la présence d'un solvant dans le milieu réactionnel a un impact important sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène à basse pression. Cela est également vrai pour les monomères polaires car, comme les solvants, les comonomères modifient les constantes  $\epsilon$  et  $\mu$  du milieu de polymérisation. C'est pourquoi, les rapports de réactivité changent en fonction des quantités de monomères polaires et de la nature du co-solvant utilisé (exemple : THF, DEC, toluène ...).<sup>76</sup> Les rapports de réactivité restent néanmoins « en faveur » de la polymérisation des monomères polaires, sauf dans le cas du VAc. Par exemple pour la copolymérisation à 70 °C de l'éthylène (50 à 250 bar) et du MMA dans un mélange toluène/MMA,  $r_{\text{éthylène}}$  est compris entre 0,06 et 1,07 tandis que  $r_{\text{méthacrylate}}$  varie entre 5 et 52 en fonction de la proportion volumique de MMA utilisée. Dans le cas de la copolymérisation de l'éthylène et du VAc dans les mêmes conditions,  $r_{\text{éthylène}}$  est compris entre 3 et 17 tandis que  $r_{\text{acétate}}$  varie entre 0,11 et 1,7.<sup>76</sup>

### I.2.3 Conclusion

Dans ce qui précède, nous avons montré que la plupart des systèmes capables de polymériser l'éthylène peuvent également le copolymériser de manière statistique avec des monomères vinyliques polaires. Néanmoins chaque système possède des limitations en lien avec le contrôle de la structure du polymère ou l'incorporation de chaque monomère.

Parmi les systèmes catalytiques, les diimines de nickel permettent de copolymériser l'éthylène et les acrylates et de synthétiser des copolymères de masses molaires modérées (entre  $10^4$  et  $10^5$  g/mol). Cependant ces copolymères sont très ramifiés, les unités polaires sont situées aux extrémités des ramifications et leur taux d'insertion ne dépasse pas 10 % molaire. A l'inverse, les phosphino-sulfonates de palladium peuvent copolymériser une plus large gamme de monomères (acrylates, acétate de vinyle, acrylonitrile ...) et produisent des copolymères linéaires. Leurs masses molaires sont néanmoins plus faibles (généralement inférieures à  $10^4$  g/mol). Le taux d'insertion des monomères polaires est également faible (10 % molaire au maximum) sauf pour les acrylates avec lesquels un taux d'insertion de 50 % a pu être obtenu.

Les phénoxyimines de nickel semblent capables de produire toute la gamme de copolymères éthylène/méthacrylate de méthyle en présence de MAO, cependant le mécanisme de polymérisation n'est pas clairement établi et semble plus proche d'une polymérisation radicalaire que d'une polymérisation par coordination/insertion.

De son côté, la polymérisation radicalaire peut copolymériser l'éthylène avec tous les monomères polaires polymérisables par cette technique. Les copolymères produits contiennent généralement des unités éthylène isolées entre des segments longs composés de comonomères polaires, sauf lorsque la réaction est réalisée à haute pression et haute température ou avec le VAc. Les polymères sont alors ramifiés et les distributions de masses molaires sont larges.

Pour résumer, les polymérisations par coordination/insertion et radicalaire ne peuvent produire que des copolymères statistiques d'éthylène et de monomères polaires. La première technique étant plus favorable à la synthèse de copolymères riches en éthylène, et la seconde de copolymères riches en monomères polaires. Par conséquent, pour produire des copolymères à l'architecture plus complexe, comme les copolymères à blocs ou greffés, il faut s'orienter vers d'autres techniques de polymérisation. La suite de ce chapitre bibliographique décrit plusieurs systèmes qui ont été rapportés pour la synthèse de copolymères à blocs ou greffés dont au moins un des segments est du PE. Cette partie n'a pas la prétention d'être exhaustive.<sup>80, 81</sup> Son objectif est de montrer différentes voies de synthèse possibles avec leurs avantages et leurs inconvénients.

## **I.3 Synthèse de copolymères architecturés à base de polyéthylène**

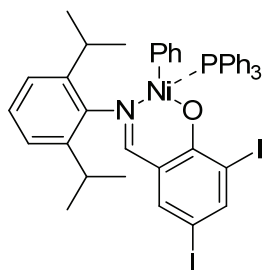
### **I.3.1 Système hybride : catalyse/radicalaire**

Comme cela a été présenté dans la partie précédente, la catalyse est une technique très adaptée pour la polymérisation de l'éthylène mais beaucoup moins pour celle des monomères polaires. Les complexes à base de nickel (II) avec des ligands phénoxyimines (Figure 10 et type Grubbs de la Figure 5) semblent cependant s'écarter de cette généralisation (voir I.2.1.3).

Ces catalyseurs ont été développés pour la polymérisation par coordination/insertion de l'éthylène. Pour les activer, l'utilisation de pièges à phosphine ( $\text{PPh}_3$ ) est généralement nécessaire car cela permet la libération de la lacune de coordination. Il a été montré que l'ajout de phosphine dans le milieu de polymérisation désactive le catalyseur et ralentit la polymérisation de l'éthylène.<sup>82</sup> En effet l'éthylène est en compétition avec la phosphine pour se coordonner sur le centre métallique.

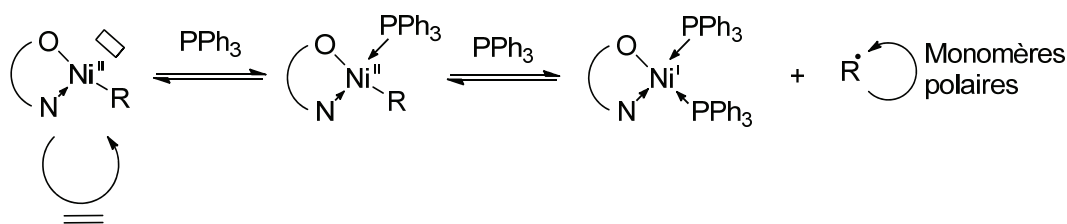
Cependant les phénoxyimines de nickel sont également connus pour leur capacité à amorcer la polymérisation radicalaire des acrylates, des méthacrylates et du styrène.<sup>38, 39</sup> Il a été montré

récemment au laboratoire C2P2 que cette polymérisation est accélérée par l'ajout de phosphine dans le milieu réactionnel.<sup>39</sup> La phosphine favorise la rupture de la liaison nickel-carbone en stabilisant le complexe de nickel (I) formé, augmentant ainsi la concentration en radicaux dans le milieu et la vitesse de polymérisation.



**Figure 10. Structure du complexe phénoxyimine de nickel.**

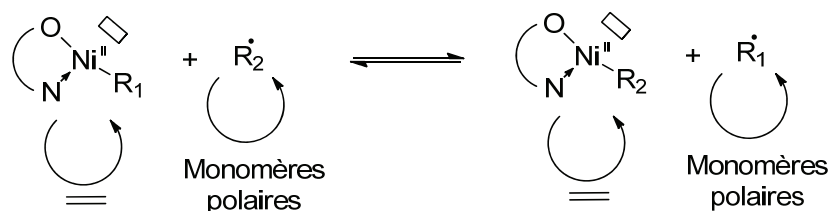
Les phénoxyimines de nickel auraient donc un caractère double : catalyseur / amorceur radicalaire. Cette capacité à polymériser de l'éthylène et les monomères polaires selon deux mécanismes de polymérisation différents a été mise à profit au C2P2 pour la synthèse de copolymères à blocs selon un mécanisme dual catalyse/radicalaire (Schéma 8).<sup>39, 83-85</sup> L'éthylène est polymérisé par un mécanisme de coordination/insertion. Lorsque la liaison nickel-carbone est rompue, le macroradical libéré amorce la polymérisation radicalaire du comonomère polaire. L'addition d'un macroradical sur le complexe de nickel (I) reformerait la liaison nickel-carbone et le réactiverait vis-à-vis de la polymérisation de l'éthylène. Cette rupture réversible de la liaison nickel-carbone permettrait ainsi la synthèse de copolymères multiblocs dont la longueur des blocs peut être ajustée grâce à la pression en éthylène, la température et la quantité de phosphine ajoutée. L'augmentation de la pression favorise la croissance des segments de PE, tandis que l'ajout de phosphine permet de bloquer la lacune de coordination et de déplacer l'équilibre nickel (II)  $\leftrightarrow$  nickel (I) vers l'espèce réduite, favorisant ainsi la croissance des segments composés de monomères polaires. L'augmentation de la température confère, quant à elle, une meilleure insertion du monomère polaire.



**Schéma 8. Mécanisme dual de copolymérisation de l'éthylène et des monomères polaires par les phénoxyimines de nickel.**

Dans ce mécanisme dual catalyse/radicalaire, les deux sous-mécanismes ne peuvent être actifs en même temps : la désactivation de l'un permet l'activation de l'autre. Afin de compenser ce problème, un amorceur radicalaire organique, tel que le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (ou AIBN), peut être ajouté en complément de la phénoxyimine de nickel.<sup>85</sup> L'excès de radicaux générés par l'AIBN

assure ainsi un échange des chaînes de polymère sur le nickel selon un mécanisme de transfert dégénératif (Schéma 9). Le mécanisme de polymérisation n'est alors plus considéré comme dual. Il devient hybride car les deux sous-mécanismes (catalyse et radicalaire) ont lieu en même temps.



**Schéma 9. Mécanisme hybride de copolymérisation de l'éthylène et des monomères polaires par les phénoxyimines de nickel.**

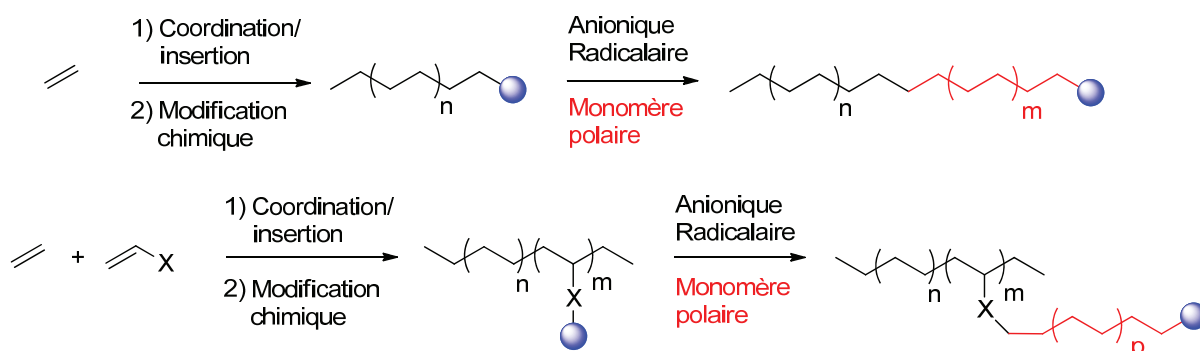
Le caractère réversible des réactions mises en jeu, et donc la production de copolymères multiblocs, n'est pas encore totalement prouvé bien que plusieurs indices permettent de l'envisager. Néanmoins, grâce à cette technique des copolymères à la tendance multi-blocs d'éthylène et de monomères polaires ont été synthétisés à partir du (méth)acrylate de méthyle, du (méth)acrylate de *n*-butyle et du styrène. Ces copolymères peuvent être semi-cristallins ou totalement amorphes et leur composition en monomères polaires varie de 3 à 88 % molaire selon les conditions de polymérisation et de la nature du comonomère.

La copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires par un mécanisme hybride est une technique émergente (2010) et prometteuse mais qui ne permet pas encore la synthèse d'architectures contrôlées. Cependant, on peut espérer, que dans l'avenir, il soit possible de tirer profit des avantages de la catalyse et de la polymérisation radicalaire contrôlée (voir partie I.4) en même temps.

### I.3.2 Deux chimies successives

Hormis quelques exceptions, dont la polymérisation amorcée par les phénoxyimines de nickel présentée ci-dessus, la construction d'architectures macromoléculaires complexes à base de polyoléfines implique des protocoles multi-étapes utilisant au moins deux techniques de polymérisation différentes. La première étape consiste généralement à synthétiser un bloc de polyoléfine portant au moins une fonction particulière par un mécanisme de coordination/insertion. La fonction est alors située à l'extrémité du polymère ou sur un second monomère qui est copolymérisé avec l'éthylène (Schéma 10). Celle-ci est ensuite utilisée, directement ou après modification chimique, pour amorcer la polymérisation d'un monomère vinylique polaire par polymérisation vivante (anionique) ou contrôlée (radicalaire). Des copolymères à blocs ou greffés peuvent ainsi être obtenus (Schéma 10).





**Schéma 10. Schéma général de la synthèse de copolymères d'oléfines et de monomères vinyliques polaires bien définis.**

De nombreuses études ont été menées sur le sujet. Dans cette partie nous n'aborderons, de manière non exhaustive, que les travaux qui rapportent la synthèse de copolymères dont le bloc de polyoléfine est un polyéthylène. Ces travaux seront présentés en deux parties. La première sera consacrée à la synthèse des copolymères à blocs et la seconde portera sur celle des copolymères greffés. Chaque partie sera divisée en fonction des groupements utilisés pour lier les blocs. Les travaux sur la synthèse de copolymères à partir du couplage de deux polymères fonctionnalisés ne seront pas abordés.<sup>86-88</sup>

### I.3.2.1 Copolymères à blocs

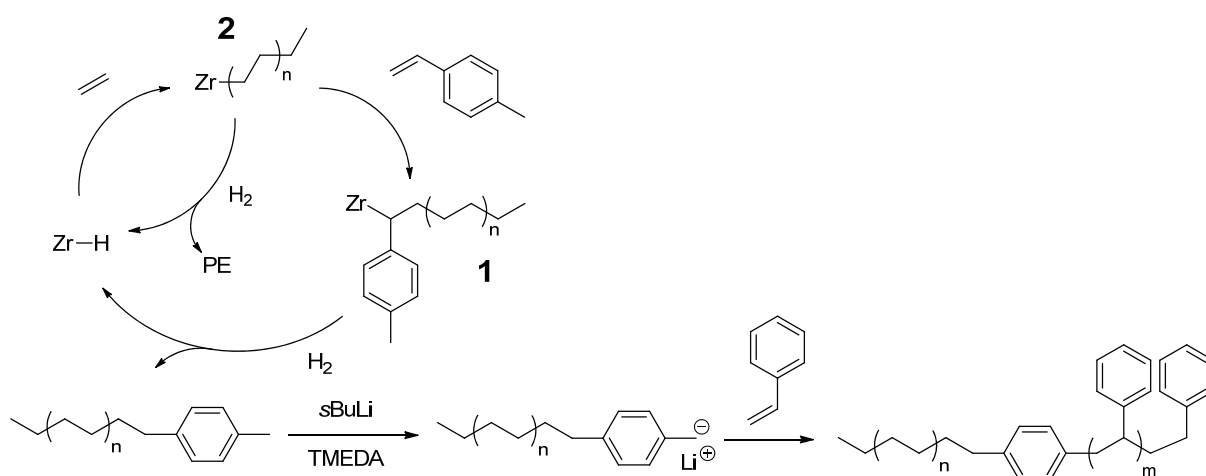
#### a) Fonction *p*-méthylphényle

La synthèse de PE fonctionnalisés par un groupement terminal *p*-méthylbenzyle a été réalisée par Chung *et al.* par copolymérisation de l'éthylène et du *p*-méthylstyrène à partir du métallocène  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  activé par du MAO et en présence d'hydrogène (Schéma 11).<sup>89</sup> Les polymères sont linéaires et ont des masses molaires allant de 8 000 à 30 000 g/mol avec une dispersité comprise entre 2,2 et 2,4. Globalement, plus le milieu est riche en comonomère, plus les masses molaires sont faibles. De plus, toutes les fonctions *p*-méthylphényle sont situées aux extrémités des chaînes. Cependant, la réaction d'hydrogénolyse n'a pas seulement lieu après l'insertion d'un *p*-méthylstyrène (1), elle peut aussi se produire après l'insertion d'une unité éthylène (2), c'est pourquoi le taux de fonctionnalisation n'est que de 50 %.

Les polymères ont ensuite été déprotonés par un mélange de *s*-butyllithium (*s*BuLi) et de *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) pour amorcer la polymérisation anionique du styrène. Des polyéthylène-*b*-polystyrène ont ainsi été obtenus avec des masses molaires allant jusqu'à 80 000 g/mol et des dispersités inférieures à 3 (Schéma 11).

Avec cette méthode, il est donc possible de produire des copolymères à blocs, dont l'un des blocs est du PE. Cependant, elle présente plusieurs faiblesses. Le taux de fonctionnalisation est très faible, il y a donc un nombre important de chaînes de PE qui ne peuvent être étendues avec un second

bloc. De plus, la réaction d'allongement utilise la polymérisation anionique qui est très performante pour assurer une croissance homogène du second bloc mais qui limite la gamme de monomères utilisables.

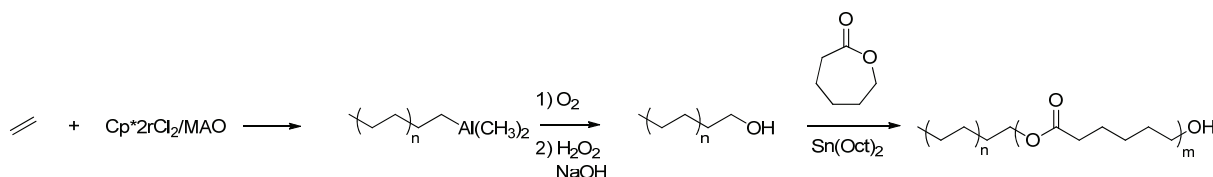


**Schéma 11. Synthèse de copolymères à partir de PE fonctionnalisés par un groupement *p*-méthylphényle.**

#### **b) Fonction hydroxyle**

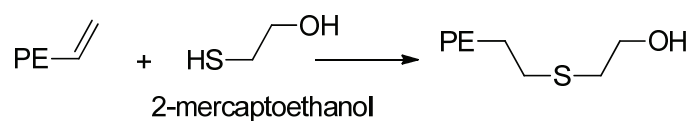
Comme cela a été précisé dans la partie I.2.1, les catalyseurs de polymérisation des oléfines sont souvent utilisés en présence d'un cocatalyseur (alkyle d'aluminium, alkyle de magnésium, alkyle de zinc ...) qui servent à la fois d'agent alkylant et de piège pour les impuretés. Cependant, ces alkyls métalliques peuvent aussi jouer le rôle d'agent de transfert. Ce transfert, réversible ou irréversible, peut alors être mis à profit pour fonctionnaliser les polymères.

Kim *et al.* ont notamment utilisé cette réaction de transfert pour obtenir des polyéthylènes terminées par un aluminium en utilisant le catalyseur  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$  en présence de MAO (Schéma 12).<sup>90</sup> Si la polymérisation est réalisée à moins de 70 °C, la réaction de  $\beta$ -H-élimination est négligeable ou inexistante, donc toutes les chaînes de PE sont piégées sur l'aluminium. L'oxydation des polymères permet ensuite d'obtenir des PE terminés par une fonction hydroxyle (PE-OH). Cette réaction est quantitative. Ces PE-OH (10 000 g/mol,  $D < 2,1$ ) ont été ensuite utilisés pour amorcer la polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone en présence d'octanoate d'étain par polymérisation par ouverture de cycle (ROP).



**Schéma 12. Synthèse de copolymères à partir de PE fonctionnalisés par un groupement hydroxyle.**

Une autre voie de synthèse possible des PE-OH a été développée au C2P2 à partir de la chimie des thiol-ènes.<sup>91, 92</sup> Cette chimie implique l'addition d'un thiol sur un alcène et permet de lier deux composés par une liaison thioéther. Des polyéthylènes terminés par une extrémité vinyle (PE-vinyle), avec une fonctionnalisation proche de 100%, ont été synthétisés en utilisant le catalyseur  $[\text{Ni}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{COOEt})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\}\text{Ph}(\text{PPh}_3)]$  (catalyseur de type Keim sur la Figure 5). Ces PE-vinyle sont linéaires et présentent des masses molaires de 2 000 g/mol et une dispersité de 1,7. Leur transformation en PE-OH est obtenue par réaction avec le 2-mercaptoéthanol (Schéma 13).<sup>93</sup> La réaction est quasi-quantitative. Le taux de fonctionnalisation final est supérieur à 95 %.

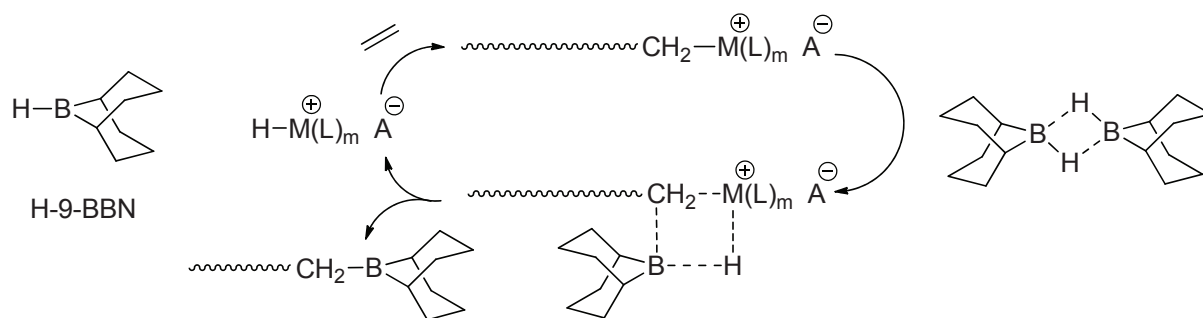


**Schéma 13. Synthèse de PE fonctionnalisés par un groupement hydroxyle à partir de la chimie des thio-ènes.**

Par conséquent, les méthodes de synthèses des PE-OH semblent plus efficaces que celle utilisée pour la synthèse des PE portant une fonction terminale *p*-méthylbenzyle. Les masses molaires et les dispersités sont en effet équivalentes, mais le taux de fonctionnalisation est proche de 100 %. En revanche, cette méthode nécessite une étape de modification chimique supplémentaire et la gamme de monomères polymérisables dans la seconde étape est encore plus restreinte.

### c) *Fonction 9-borabicyclononane*

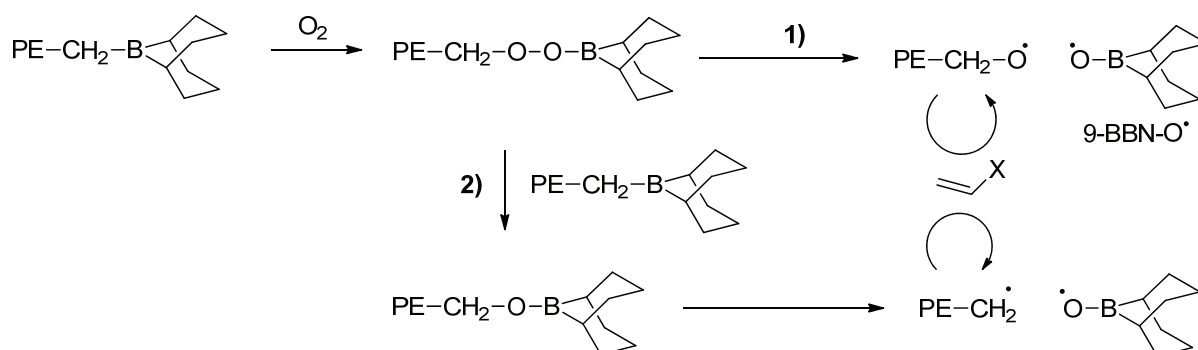
Deux méthodes existent pour fonctionnaliser des PE avec une extrémité 9-borabicyclononane (9-BBN). La première méthode développée par Chung *et al.* consiste à utiliser H-9-BBN (voir Schéma 14) comme agent de transfert pendant la polymérisation par coordination/insertion de l'éthylène (Schéma 14).<sup>94, 95</sup> Lorsque H-9-BBN, originellement sous la forme de dimères dans le milieu, se coordonne sur le centre métallique, un intermédiaire à quatre atomes est formé. La rupture de la liaison métal-carbone conduit ensuite au transfert de la chaîne de polymère sur le groupement 9-BBN (PE-9-BBN) et à la création d'une liaison métal-hydrogène, capable de réamorcer la polymérisation. Des PE-9-BBN ont ainsi été synthétisés avec le système  $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  avec des masses molaires de  $10^4$  g/mol et des dispersités comprises entre 2 et 3. La réaction de transfert sur le H-9-BBN prédomine largement sur la réaction de  $\beta$ -H-élimination, donc le taux de fonctionnalisation est proche de 100 %. La seconde méthode consiste à réaliser une hydroboration d'un PE-vinyle obtenu grâce aux réactions de  $\beta$ -H-élimination.<sup>96</sup>



**Schéma 14. Fonctionnalisation de PE par transfert sur le H-9-BBN.**

Les PE-9-BBN peuvent ensuite être étendus par polymérisation anionique ou radicalaire. Dans le premier cas, une oxydation de la fonction 9-BBN est nécessaire. Elle est réalisée par une solution de soude et de peroxyde d'hydrogène dans du méthanol, suivie d'une réaction de déshydrogénation dans le THF avec du naphthalène/potassium.<sup>95</sup> Le PE terminé par une extrémité alcoolate de potassium a été ensuite utilisé pour polymériser l'oxyde d'éthylène par ROP. La synthèse de polyéthylène-*b*-poly(oxyde d'éthylène) ayant des longueurs de blocs variables en PE et poly(oxyde d'éthylène) et des dispersités de 2,5 a ainsi été rapportée.

Pour l'extension de chaîne par polymérisation radicalaire, la liaison carbone-bore doit tout d'abord être oxydée par de l'oxygène (Schéma 15).<sup>94</sup> Il se forme alors une liaison C-O-O-B qui peut se rompre de manière homolytique entre les deux atomes d'oxygène (**1**), libérant un radical 9-BBN-O• stable et un radical PE-O• capable d'amorcer la polymérisation du monomère polaire. La liaison C-O-O-B peut également réagir avec un autre PE-9-BBN pour donner deux chaînes portant une extrémité C-O-B (**2**). Cette liaison peut également se rompre, libérant un radical PE• qui amorce la polymérisation. Des polyéthylène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) ont ainsi été obtenus avec des masses molaires élevées (90 000 g/mol) et une dispersité de 2,7.<sup>94</sup> Il est intéressant de noter que les masses molaires du bloc de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) augmentent avec le temps de polymérisation, ce qui indique que la réaction serait pseudo-vivante (ou contrôlée).



**Schéma 15. Amorçage de la polymérisation radicalaire par les PE fonctionnalisés par une extrémité 9-BBN.**

La fonctionnalisation des PE par le 9-BBN est intéressante car elle permet de choisir entre la polymérisation radicalaire et anionique pour la croissance du second bloc, offrant ainsi un très large choix de comonomères. Cependant, la fonction borane est sensible à la présence d'oxygène. Cela implique une utilisation et un stockage du PE sous atmosphère inerte, ce qui est plus difficilement envisageable pour une application à grande échelle.

#### d) *Fonction thiol*

La production de PE portant une extrémité thiol (PE-SH) a été étudiée au laboratoire C2P2.<sup>97</sup> Pour les obtenir, un système catalytique composé de  $(C_5M_5)_2NdCl_2Li(OEt)_2$  et d'alkyle de magnésium a été utilisé. Ce système permet une polymérisation pseudo-vivante de l'éthylène grâce à un mécanisme de transfert réversible des chaînes de polymère entre le complexe de lanthanide et l'alkyle de magnésium (Schéma 16).<sup>98</sup> Lorsque le magnésien est utilisé en large excès par rapport au catalyseur, l'échange réversible produit des PE linéaires piégés majoritairement sous la forme de  $Mg(PE)_2$  avec des distributions de masses molaires étroites ( $D = 1,3 - 1,5$ ). Plusieurs modifications chimiques permettent ensuite d'obtenir le PE-SH.<sup>97</sup> La plus efficace consiste à faire réagir une solution de thiodisulfure  $XO-C(S)-S-S-C(S)-OX$  sur le  $Mg(PE)_2$ . Le  $PE-S-C(S)-OX$  ainsi obtenu est ensuite réduit par  $LiAlH_4$  pour donner le PE-SH. Des polymères ( $M_n = 1\ 000 - 2\ 500$  g/mol) ayant un taux de fonctionnalisation de 70 à 90 % ont été synthétisés.

Ces PE-SH ont par la suite été utilisés pour amorcer la polymérisation par ROP du  $D,L$ -lactide, conduisant à la synthèse de polyéthylène-*b*-polylactide ( $M_n = 3\ 800$  g/mol).<sup>99</sup> L'intégralité des PE-SH semblent être étendues mais la présence d'au moins 10 % de chaînes non-fonctionnalisées conduit à un élargissement des distributions de masses molaires finales ( $D = 2$ ).

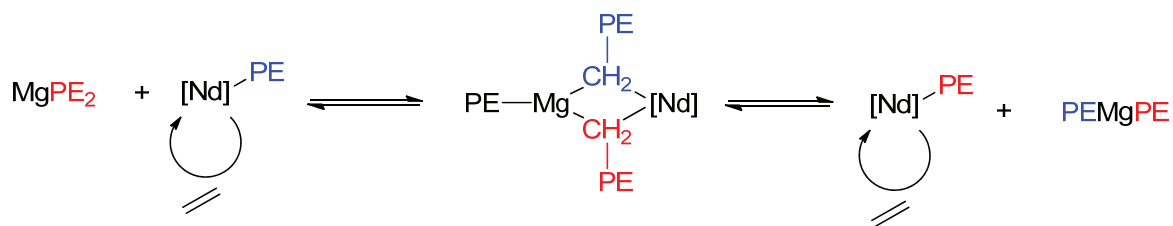


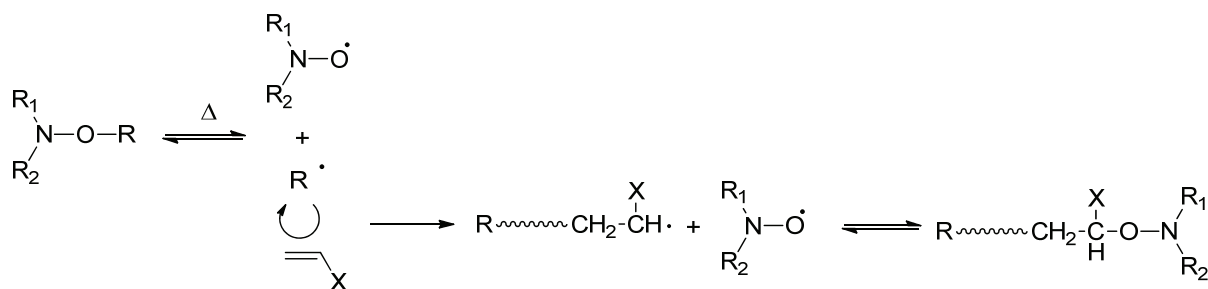
Schéma 16. Mécanisme de transfert réversible sur l'alkyle de magnésium.

Les PE-SH pourraient être aussi attractifs que les PE-OH pour la synthèse de copolymères à blocs car la fonction thiol ne nécessite pas de condition de stockage particulière. Néanmoins, à l'heure actuelle le taux de fonctionnalisation est un peu faible. De plus, la synthèse de PE-SH de plus hautes masses molaires n'a toujours pas été rapportée ( $< 5\ 000$  g/mol).

#### e) *Fonction alkoxyamine*

Les alkoxyamines sont des fonctions dont la structure générale est  $R-O-NR_1R_2$ . Ces fonctions sont connues pour présenter une rupture homolytique de la liaison carbone-oxygène lorsqu'elles sont

soumises à des températures élevées (généralement supérieure à 100 °C). La rupture de la liaison génère alors un radical stable nitroxyde ( $\text{R}_1\text{N}(\text{R}_2)\text{O}\cdot$ ) et un radical  $\text{R}\cdot$ . Si, ce dernier est capable d'amorcer une polymérisation radicalaire, les alkoxyamines peuvent être utilisées comme amorceur. Le nitroxyde est généralement trop stable pour qu'il s'additionne sur une unité monomère, mais il peut en revanche capter de manière réversible un radical propagateur. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) met à profit cet équilibre (voir Schéma 17). Cette technique sera abordée plus en détails dans la partie I.4.1.1.



**Schéma 17. Equilibre en polymérisation radicalaire contrôlée par NMP.**

A partir des  $\text{Mg}(\text{PE})_2$  décrits dans la partie d), au laboratoire C2P2 nous sommes parvenus à fonctionnaliser des PE avec une extrémité alkoxyamine (PE-alkoxyamine) à partir de 2,2,6,6-tétraméthylpiperidiny-1-oxy (TEMPO) et de *N*-(2-méthyl-2-propyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl)-*N*-oxy (DEPN). Cependant, les liaisons carbone-oxygène obtenues sont plus stables que celles des alkoxyamines classiques. La liaison carbone-oxygène ne se rompt qu'à des températures très élevées (supérieures à 160 °C).<sup>100</sup> A partir de ce constat, l'utilisation de nitroxydes à la structure plus complexe (DD1 et DD2, voir Figure 11) a permis la synthèse de PE-alkoxyamine linéaires ( $M_n < 1\,500$  g/mol,  $D < 1,3$ ) présentant une liaison carbone-oxygène pouvant se rompre à 70 – 100 °C.<sup>81</sup> Cependant les taux de fonctionnalisation sont très limités (DD1 : 17 %, DD2 : 40 %).

Ces PE-alkoxyamines ont ensuite été utilisés pour faire croître un second bloc de poly(acrylate de *n*-butyle). Cette réaction produit un copolymère à blocs dont les masses molaires augmentent avec la conversion en acrylate (jusqu'à 30 000 g/mol). La présence d'une très grande quantité de chaînes de PE non-fonctionnalisées augmente très fortement la largeur des distributions de masses molaires. Cependant, lorsque cette fraction d'homopolyéthylène est retirée du copolymère, les dispersités mesurées sont faibles ( $D = 1,2 - 1,3$ ).

Le couplage de la polymérisation catalytique de l'éthylène par le complexe de lanthanide avec la polymérisation radicalaire contrôlée des monomères polaires est prometteur. Il permet en effet la synthèse de copolymères parfaitement linéaires dont la taille de bloc est maîtrisée ( $D < 1,3$ ). Malheureusement, le taux de fonctionnalisation rapporté ici trop faible pour que la technique soit viable. De surcroît, les nitroxydes employés sont « exotiques ».

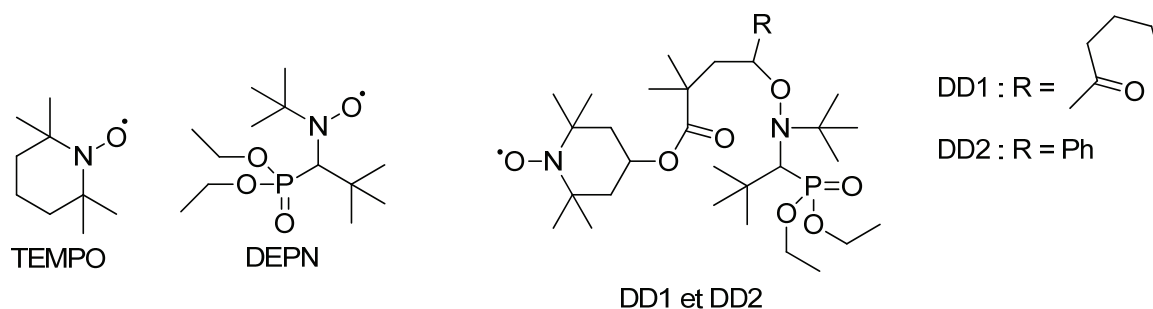


Figure 11. Nitroxides utilisés pour la fonctionnalisation des PE.

#### f) Fonction thiocarbonylthio

Les fonctions thiocarbonylthio (-S-C(S)-) sont couramment utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée grâce à une technique appelée RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*). Celle-ci sera décrite en détails dans la partie I.4.2.2.

Dans la partie d), nous avons décrit la synthèse de PE-SH à partir de  $\text{Mg}(\text{PE})_2$ . La première étape du protocole conduit à la formation d'un PE terminé par une extrémité thiocarbonylthio (PE-S-C(S)-X).<sup>97</sup> Des PE linéaires ( $M_n < 1\,200$  g/mol,  $D < 1,3$ ) portant des fonctions thiocarbonylthio différentes en extrémité de chaîne ont été synthétisés : dithiocarbamate ( $X = \text{NR}_1\text{R}_2$ ), xanthate ( $X = \text{OEt}$ ), trithiocarbonate ( $X = \text{S}-t\text{Bu}$ ) et dithioester ( $X = \text{Ph}$ ).<sup>101</sup> Les taux de fonctionnalisation obtenus sont de 20 % (Ph), 60 % (S-*t*Bu) et 90 % ( $\text{NR}_1\text{R}_2$  et OEt).

A partir du PE-trithiocarbonate, des copolymères à blocs polyéthylène-*b*-poly(acrylate de *n*-butyle) ont été synthétisés. Cette réaction produit un copolymère à blocs dont les masses molaires augmentent avec la conversion en acrylate (jusqu' à 13 500 g/mol). La présence d'une très grande quantité de chaînes de PE non-fonctionnalisés augmente très fortement la largeur de distributions de masses molaires. Cependant, lorsque cette fraction d'homopolyéthylène est retirée du copolymère, les dispersités mesurées sont faibles (1,2).

L'association de la polymérisation par coordination/insertion et de la polymérisation par RAFT est plus intéressante que celle présentée précédemment avec la polymérisation par NMP car les taux de fonctionnalisation sont supérieurs. La température de réaction pour la formation du second bloc par polymérisation par RAFT est également plus faible qu'en polymérisation par NMP. Cependant, la longueur du bloc de PE reste limitée.

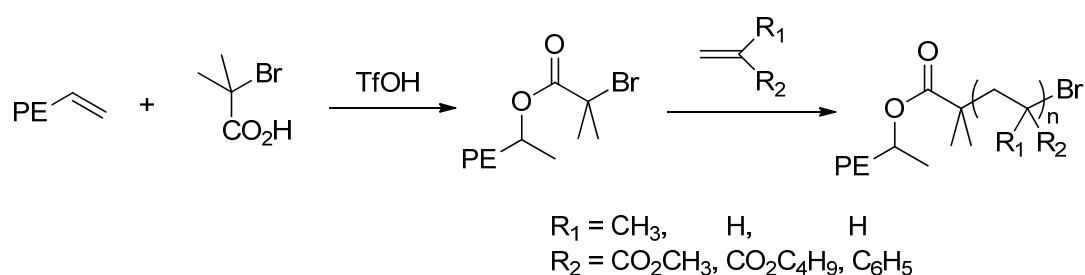
#### g) Fonction ester bromée

Les polymères portant des halogènes (essentiellement du brome) peuvent dans certaines conditions être utilisés pour amorcer une polymérisation radicalaire par la technique d'ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*). Cette technique de polymérisation radicalaire contrôlée est basée sur l'échange réversible d'atomes d'halogène entre les chaînes de polymère en croissance et une

espèce métallique halogénée. Le mécanisme de l'ATRP sera détaillé plus en profondeur dans la partie I.4.1.2.

Plusieurs méthodes ont été développées pour fonctionnaliser des PE avec un brome terminal (PE-Br). La modification des extrémités de chaînes vinyle fait partie de ces méthodes. Matyjaszewski *et al.* ont montré que la réaction d'un PE-vinyle linéaire ( $M_n = 1\,800$  g/mol,  $D = 1,7$ , fonctionnalisation de 92 %) avec le 2-bromo-acide propanoïque en présence d'acide trifluorométhanesulfonique (TfOH) donne un PE-Br avec taux de fonctionnalisation Br de 75 % (Schéma 18).<sup>102</sup> Ces polymères ont été par la suite utilisés pour amorcer la polymérisation du MMA, de l'acrylate de *n*-butyle et du styrène. Dans tous les cas, une augmentation des masses molaires est observée avec celle de la conversion. Malgré le taux de fonctionnalisation, les copolymères à blocs ont des masses molaires de  $10^4$  g/mol et des dispersités inférieures à 1,6.

Ici encore, le couplage catalyse/polymérisation radicalaire contrôlée permet la synthèse de copolymères à blocs bien définis. Cependant le taux de fonctionnalisation reste toujours limité et le passage d'une technique de polymérisation à l'autre nécessite une modification chimique qui n'est pas quantitative.

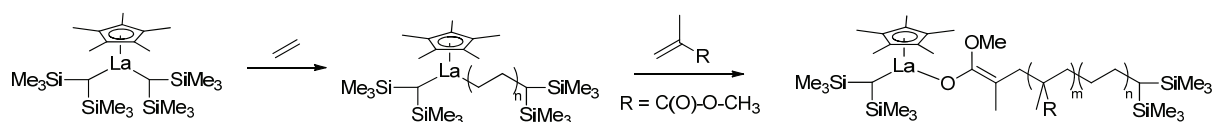


**Schéma 18. Synthèse de copolymères à blocs à partir de PE fonctionnalisés par un brome.**

#### ***h) Complexe organométallique***

Yasuda *et al.* ont montré que le complexe de lanthanide  $\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_5)[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$  permet la synthèse de copolymères à blocs grâce à l'utilisations de deux mécanismes de polymérisation différents et successifs.<sup>103</sup> La production du bloc de PE par polymérisation par coordination/insertion constitue la première étape de la synthèse (Schéma 19). Cette polymérisation produit des PE dont les masses molaires peuvent être très élevées ( $10\,000 < M_n < 1\,000\,000$  g/mol) et dont les distributions sont étroites ( $D = 1,3 - 1,8$ ). Avec ce type de complexe de lanthanide, les réactions de  $\beta$ -H-élimination sont inexistantes, ce qui explique que des masses molaires aussi élevées puissent être atteintes. Cela implique aussi que le mécanisme de polymérisation n'est pas catalytique car chaque centre métallique produit une seule chaîne de PE. De plus, les polymères sont parfaitement linéaires.





**Schéma 19. Synthèse de copolymères à blocs par polymérisation successive coordination/insertion et GTP.**

Lorsque la masse molaire désirée pour le bloc de PE est atteinte, le milieu est dégazé et le second monomère à polymériser est ajouté. Dans l'exemple rapporté par Yasuda, le second monomère est du MMA. Le mécanisme de polymérisation bascule alors sur une polymérisation par transfert de groupe (GTP ou *Group Transfer Polymerization* en anglais) avec la transformation irréversible des liaisons métal-carbone en liaisons métal-oxygène. L'efficacité de la polymérisation par GTP dépend de la taille du bloc de PE. Plus la masse molaire du bloc de PE est élevée, plus la croissance du bloc de PMMA est lente. La polymérisation du MMA est néanmoins vivante. La synthèse de copolymères dont les masses molaires sont comprises entre 20 000 et 136 000 g/mol et les compositions en MMA entre 0,7 et 9 % molaire a été rapportée.

Cette méthode offre la possibilité de synthétiser des copolymères à blocs parfaitement linéaires et dont la taille des blocs est parfaitement maîtrisée car les deux étapes de la synthèse sont des polymérisations vivantes. En contrepartie, une quantité stœchiométrique de complexes de lanthanide est requise, ce qui donne un coût non négligeable à cette technique et la rend difficilement applicable à une échelle industrielle. Il est également important de noter que la synthèse des blocs ne peut être inversée. Il n'est pas possible d'étendre en PE par coordination/insertion de l'éthylène un bloc de PMMA produit par GTP. Les liaisons métal-oxygène ne peuvent être remplacées par des liaisons métal-carbone. De plus, la copolymérisation du MMA et de l'éthylène conduit à l'homopolymérisation du MMA.

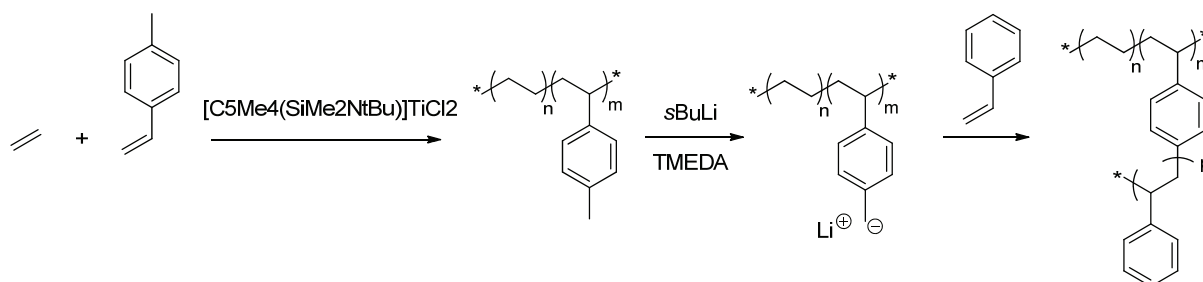
### I.3.2.2 Copolymères greffés

#### a) Fonction *p*-méthylphényle

La copolymérisation de l'éthylène et du *p*-méthylstyrène a été obtenue par Chung *et al.* à partir du catalyseur  $[C_5Me_4(SiMe_2NtBu)]TiCl_2$  activé par du MAO.<sup>104</sup> Les copolymères synthétisés ont des masses molaires élevées ( $10^5$  g/mol), des dispersités faibles ( $D < 2$ ) et contiennent jusqu'à 40% molaire de *p*-méthylstyrène. Un mélange de *s*BuLi et TMEDA a été utilisé pour déprotoner les extrémités méthyles du comonomère et amorcer la polymérisation du styrène (ou du *p*-méthylstyrène). Le mécanisme global de la synthèse de ces copolymères est similaire à celui présenté dans le Schéma 20.

Des polyéthylène-*g*-polystyrène ont ainsi été synthétisés à partir de poly(éthylène-*co-p*-méthylstyrène) contenant 1 % molaire de comonomère, soit 15 fonctions *p*-méthylphényle par chaîne ( $M_n = 40\,000$  g/mol,  $D = 2,5$ ).<sup>105</sup> Les polymères greffés contiennent entre 10 et 50 % de styrène et une

densité de greffage de 6 greffons par chaîne. La densité de greffage dépend de la base utilisée pour déprotoner le polymère. En remplaçant le *s*BuLi par du *n*BuLi, celle-ci diminue à 2,5 greffons par chaînes.



**Schéma 20. Synthèse de copolymères greffés à partir de PE fonctionnalisés par des groupements *p*-méthylphényle.**

### **b) Fonction vinylbenzène**

La copolymérisation l'éthylène avec le divinylbenzène (DVB) a été étudiée par Chung *et al.* Le complexe *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activé par du MAO permet d'obtenir des copolymères linéaires.<sup>106</sup> Les copolymères ont des masses molaires comprises entre 10<sup>4</sup> et 10<sup>5</sup> g/mol avec des dispersités inférieures à 2,5. Celles-ci diminuent avec l'insertion de DVB, qui peut atteindre jusqu'à 7 % molaire. L'ionisation des fonctions pendantes vinyles des unités DVB a été effectuée par un mélange de *s*BuLi et TMEDA. Les copolymères ont ensuite servi à amorcer la polymérisation anionique du styrène pour former des polyéthylène-*g*-polystyrène.<sup>107</sup>

La réaction de greffage, réalisée à partir de copolymères contenant 1,7 et 3,1 % molaire de DVB et de masses molaires de 90 000 g/mol (*D* = 2,2), conduit à la formation de polymères greffés contenant jusqu'à 90 % de styrène. Cette valeur augmente au cours de la réaction avec la conversion en styrène, ce qui est cohérent avec un mécanisme de polymérisation anionique vivant. L'ionisation des fonctions vinyle du copolymère de départ étant quantitative, un greffon est probablement produit pour chaque DVB.

### **c) Fonction 9-borabicyclononane**

Les copolymères d'éthylènes portant des fonctions vinyles pendantes, obtenus à partir de la copolymérisation de l'éthylène et du DVB<sup>106</sup> ou du 1,4-hexadiène<sup>108</sup> peuvent être fonctionnalisés par le 9-BBN, comme cela est décrit dans la partie I.3.2.1c). Un autre moyen d'obtenir des polyéthylènes avec plusieurs fonctions 9- BBN réparties le long des chaînes consiste à copolymériser l'éthylène avec le 5-hexenyl-9- BBN avec les catalyseurs Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> ou Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activés par du MAO.<sup>109</sup> Ces polymères peuvent alors être utilisés pour produire des copolymères greffés par polymérisation radicalaire ou anionique selon la méthode décrite dans la partie I.3.2.1c). Grâce à cette technique, des polyéthylène-*g*-poly(méthacrylate de méthyle) ont été synthétisés.<sup>108, 110</sup> Les caractéristiques des polymères fonctionnalisés utilisés pour la réaction de greffage n'ont pas été communiquées, mais les

polymères greffés obtenus contiennent jusqu'à 50 % de MMA. L'efficacité du greffage serait bonne car seulement 10 % des fonctions ne seraient pas utilisées pour amorcer la croissance des greffons.

#### **d) Fonction ester bromée**

La synthèse des PE linéaires portant plusieurs fonctions ester bromées (PE-Brs) réparties le long des chaînes de polymère a été rapportée par Matyjaszewski *et al.* à partir de PE portant plusieurs fonctions hydroxyles (PE-OHs).<sup>111</sup> Ces derniers sont produits par copolymérisation statistique de l'éthylène et du 10-undécène-1-ol protégé par un alkyle d'aluminium. Le catalyseur utilisé est du (2-méthylbenzo[e]indén-3-yl) (2,7-di-*t*-butyl-9-fluorenyl)ZrCl<sub>2</sub> activé par du MAO.<sup>112</sup> Les masses molaires et la quantité de comonomères copolymérisés dépend de l'alkyle d'aluminium utilisé ( $M_n = 4\,000 - 24\,000$ ,  $\bar{D} = 2,3 - 2,6$  et % OH = 0,2 - 1,2 % molaire). La transformation de la fonction hydroxyle en fonction ester bromée est assurée par la réaction avec le bromure de 2-bromo-2-méthylpropanoyle en présence de triéthylamine. Cette réaction est quantitative.<sup>111</sup>

A partir de PE-Brs ( $M_n = 36\,000$ ,  $\bar{D} = 3,0$ , 10 bromes par chaînes) des polyéthylène-*g*-poly(acrylate de *n*-butyle) ont été synthétisés par polymérisation par ATRP. L'intégralité des bromes sont utilisés pour la croissance des greffons et celle-ci est contrôlée comme le montre l'augmentation de leurs masses molaires au cours de la réaction et leur faible dispersité (1,3). Les copolymères greffés contiennent ainsi jusqu'à 65% massique d'acrylate de *n*-butyle.

#### **e) Fonction polymérisable : Macromonomère**

Les copolymères greffés présentés jusqu'à présent possèdent un squelette de PE et des greffons formés par des polymères de monomères polaires. Il est possible d'inverser cette structure, c'est-à-dire d'obtenir des copolymères dont les greffons sont en PE à partir de macromonomères de PE portant des fonctions polymérisables par voie radicalaire. Matyjaszewski *et al.* ont rapporté la déshydroboration des PE-Br (dont la synthèse a été détaillée dans la partie I.3.2.1g) par le 1,8-diazabicyclo-7-undécane (DBU, Schéma 21).<sup>113</sup> A partir d'un PE-Br ( $M_n = 750$  g/mol) dont le taux de fonctionnalisation est de 70 %, cette réaction conduit à la formation d'un PE terminé par une extrémité méthacrylique de manière quantitative ( $M_n = 660$  g/mol).

Ces macromonomères ont ensuite été copolymérisés par polymérisation par ATRP avec l'acrylate de *n*-butyle conduisant ainsi à la synthèse de poly(acrylate de *n*-butyle)-*g*-polyéthylène. La copolymérisation est contrôlée ( $\bar{D} = 1,3 - 1,4$ ). En moyenne, entre 3 et 5 macromonomères ont pu être insérés dans les chaînes de polymère.

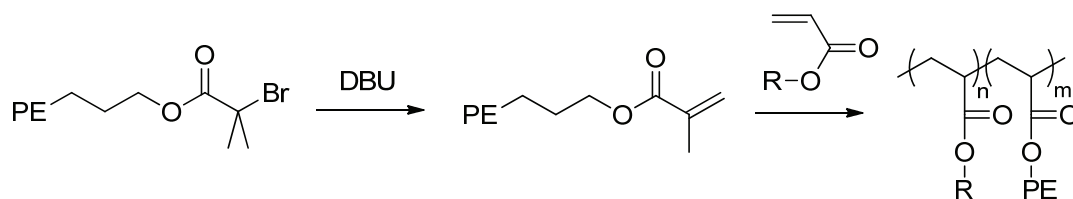


Schéma 21. Synthèse de copolymères greffés à partir de macromonomères de PE.

### I.3.3 Polymérisation par métathèse

La polymérisation par métathèse est une méthode « indirecte » de synthèse de polyoléfines dont l'architecture est parfaitement contrôlée. Cette méthode se divise en deux variantes : la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP ou *Ring Opening Metathesis Polymerization* en anglais)<sup>114</sup> et la polycondensation par métathèse des  $\alpha,\omega$ -diènes acycliques<sup>115</sup> (ADMET ou *Acyclic Diene Metathesis Polycondensation* en anglais), qui se focalisent respectivement sur la polymérisation des monomères cycliques et acycliques. Les polymères insaturés synthétisés par ces techniques peuvent être ensuite hydrogénés pour donner des polyoléfines. La ROMP et l'ADMET utilisent des catalyseurs à base de ruthénium (catalyseur de Grubbs), de molybdène ou de tungstène (catalyseurs de Schrock) dont les structures sont représentées sur la Figure 12.

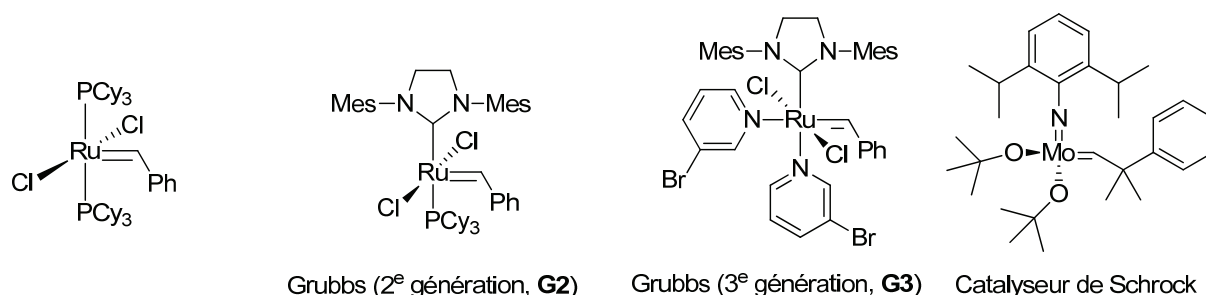


Figure 12. Structure des catalyseurs de Grubbs et de Schrock.

Le mécanisme général de la métathèse est résumé sur le Schéma 22, ainsi que son application à la ROMP et à l'ADMET. Les mécanismes de la ROMP et de l'ADMET sont en effet différents. Dans le cas de la ROMP, la réaction est une polymérisation en chaîne pseudo-vivante. Il est donc possible de contrôler la longueur des chaînes, leurs extrémités et d'obtenir des copolymères à blocs. Pour l'ADMET, la réaction est une polycondensation qui libère de l'éthylène. C'est pourquoi les masses molaires sont généralement plus faibles, même si l'éthylène est facilement retiré du milieu réactionnel.

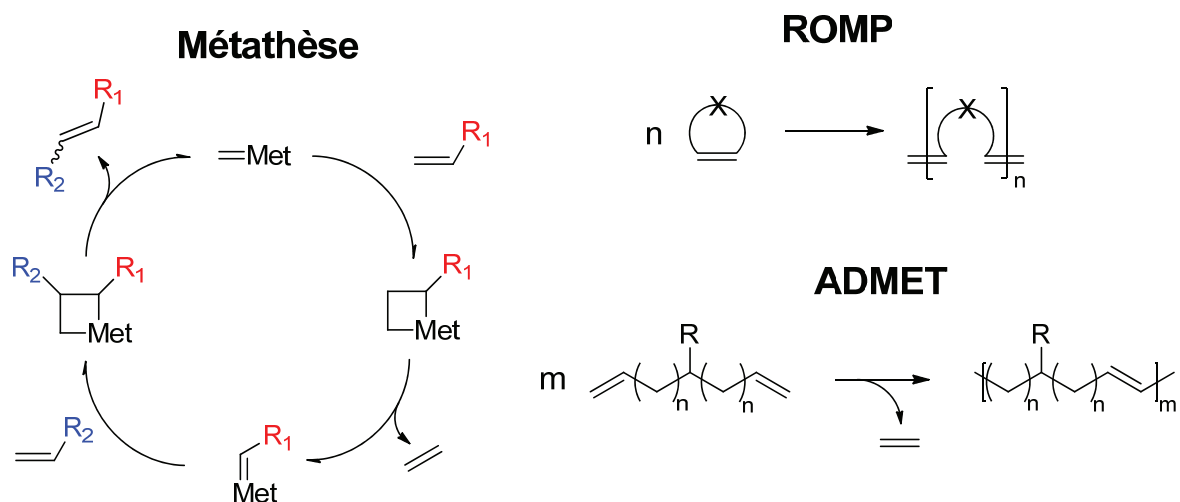


Schéma 22. Mécanisme général de la métathèse, de la ROMP et de l'ADMET.

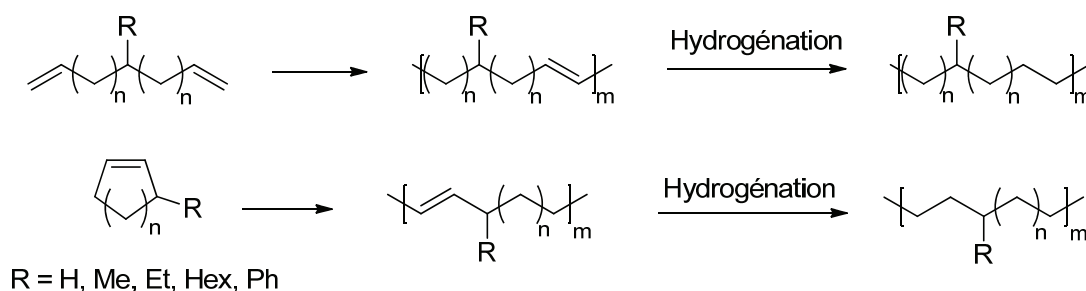
Ces deux techniques sont intéressantes du point de vue de l'ingénierie macromoléculaire car elles donnent accès à des structures de polymères différentes de celles présentées dans la partie précédente. Selon le monomère et le système catalytique, il est possible d'obtenir des PE linéaires, des PE ramifiés, des copolymères d'éthylène et de monomères polaires, des PE fonctionnalisés et des copolymères à blocs ou greffés.

#### a) Synthèse de polyoléfines

La polymérisation de monomères cycliques ou de  $\alpha,\omega$ -diènes non fonctionnalisés produit des chaînes hydrocarbonées insaturées linéaires (Schéma 23-a,  $\text{R} = \text{H}$ ). L'hydrogénation de ces chaînes, qui est en général quantitative, permet ainsi d'obtenir des PE linaires très cristallins (= PEHD), avec des masses molaires élevées ( $5 \cdot 10^5$  g/mol en ROMP) et une faible dispersité ( $D < 1,7$ ).<sup>116</sup> Cependant si ces monomères sont fonctionnalisés par des groupements alkyles, des PEBDL sont alors synthétisés,<sup>116-118</sup> c'est-à-dire des polyéthylènes linéaires avec des ramifications de longueur identique et réparties le long de la chaîne de polymère. La répartition des ramifications dépend de la technique, de la position de la fonction sur les monomères cycliques et du catalyseur utilisé. En polymérisation par ADMET, les  $\alpha,\omega$ -diènes polymérisés sont symétriques. Les groupements  $\text{R}$  sont donc toujours séparés par le même nombre de carbones ( $2n+3$ ). En polymérisation par ROMP, à moins que le monomère soit symétrique, la position du groupement  $\text{R}$  dans le polymère final dépend de la régiosélectivité du catalyseur (Schéma 23-b). Par exemple la polymérisation du *cis*-cyclooctène conduit à trois types d'enchaînements du monomère dans le polymère : tête-tête, tête-queue et queue-queue. Le groupement  $\text{R}$  est alors séparé respectivement par 7, 8 ou 9 carbones.<sup>119</sup> Récemment, Hillmyer *et al.* ont obtenu une polymérisation régiosélective du *cis*-cyclooctène substitué en position 3 par un groupement alkyle à partir des catalyseurs **G2** et **G3** (Figure 12).<sup>116</sup> Les monomères sont enchaînés préférentiellement en tête-queue. Les auteurs ont également montré que la régiosélectivité est améliorée par l'augmentation de la taille du groupement  $\text{R}$ . Du fait du très faible nombre de

carbones entre chaque ramification, les PEBDL obtenus par ROMP sont totalement amorphes. Ceux synthétisés par ADMET peuvent être semi-cristallins, mais les températures de fusions sont généralement très faibles ( $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Pour les deux méthodes, il est possible d'augmenter le taux de cristallinité en copolymérisant un monomère fonctionnalisé et un monomère non fonctionnalisé ( $R = H$ ).

#### a) Synthèse de PE linéaires ou ramifiés



#### b) Régiosélectivité du catalyseur

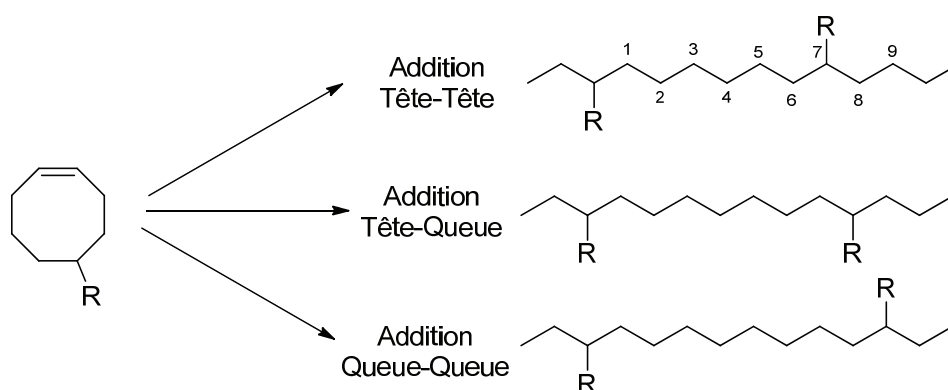


Schéma 23. Synthèse de PEHD et PEBDL et régiosélectivité du catalyseur pour l'enchaînement des monomères.

#### b) Synthèses de copolymères statistiques réguliers

Le groupement  $R$  peut également être une fonction polaire similaire à celle trouvée dans les monomères vinyliques polaires. La polymérisation par métathèse donne alors accès à des copolymères d'éthylène et de monomères polaires dont la répartition des monomères dans le polymère final est définie par la structure du monomère initial et de la technique utilisée. Pour comparaison, en polymérisation ionique ou radicalaire, cette répartition est gouvernée par les rapports de réactivité. Dans le cas de l'éthylène, les rapports de réactivité sont dans la majorité des cas en faveur de la polymérisation des monomères polaires (Tableau 5). Pour obtenir des enchaînements d'éthylène, il est donc nécessaire de travailler à haute pression. Par ROMP ou ADMET, des séquences d'éthylène séparées par des fonctions polaires peuvent plus facilement être obtenues. Cependant la longueur de ces séquences est limitée par la structure du monomère. Le Tableau 6 regroupe une liste non exhaustive de copolymères accessibles par ROMP et/ou ADMET d'éthylène et de monomères

vinyliques polaires courants. Ces copolymères sont généralement amorphes car le nombre de carbones entre les fonctions polaires est trop faible pour permettre leur cristallisation, bien que la synthèse d'un copolymère d'éthylène et d'acide acrylate ayant une température de fusion de 99 °C ait été rapportée récemment par Mecking *et al.*<sup>120</sup> Néanmoins, la copolymérisation de monomères fonctionnalisés et non-fonctionnalisés produit des copolymères semi-cristallins.

**Tableau 6. Exemples de copolymères synthétisés par polymérisation par ROMP et/ou ADMET.**

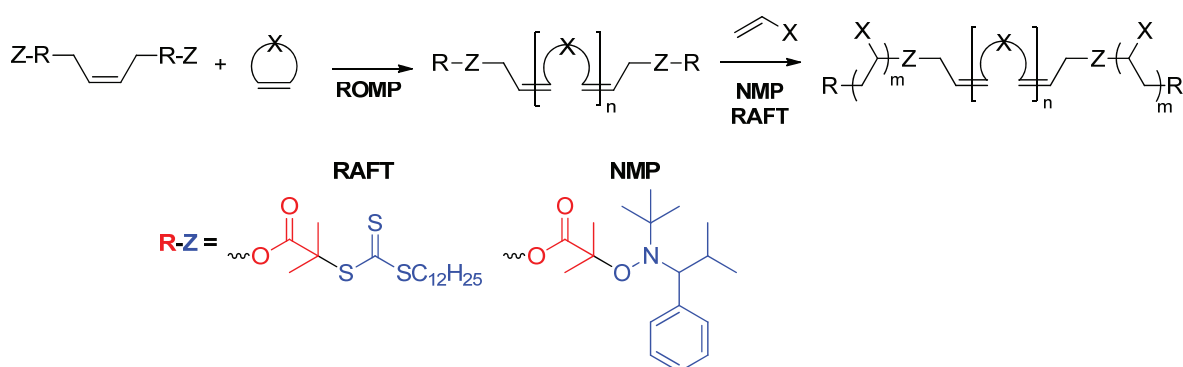
Copolymères	Technique	n	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$
	ROMP <sup>121</sup>	7	85	1,3
	ADMET <sup>120, 121</sup>	8, 14, 20, 44	25 – 38	1,6 – 3,2
	ROMP <sup>119, 122, 123</sup>	4, 6, 7	17 – 140	1,6 – 2,4
	ADMET <sup>124</sup>	18, 20, 22, 26	30 – 66	1,8
	ROMP <sup>119</sup>	7	140	1,6
	ADMET <sup>125</sup>	8	10 – 18	1,3
	ROMP <sup>126</sup>	6	34 – 270	1,3 – 1,7
	ADMET <sup>127</sup>	10, 14, 20	10 – 80	1,7 – 2,5
R = Me, Et 	ADMET <sup>128</sup>	8, 14, 18, 20	0,7 – 15	1,4 – 2,0
	ROMP <sup>119</sup>	7	80	1,9
X = Br, F 	ADMET <sup>129</sup>	8, 14, 20	4	1,8 – 2,2
	ROMP <sup>119</sup>	7	100	1,8
	ROMP <sup>116, 123</sup>	7	19 – 470	1,3

#### a) Synthèses de copolymères à blocs et greffés

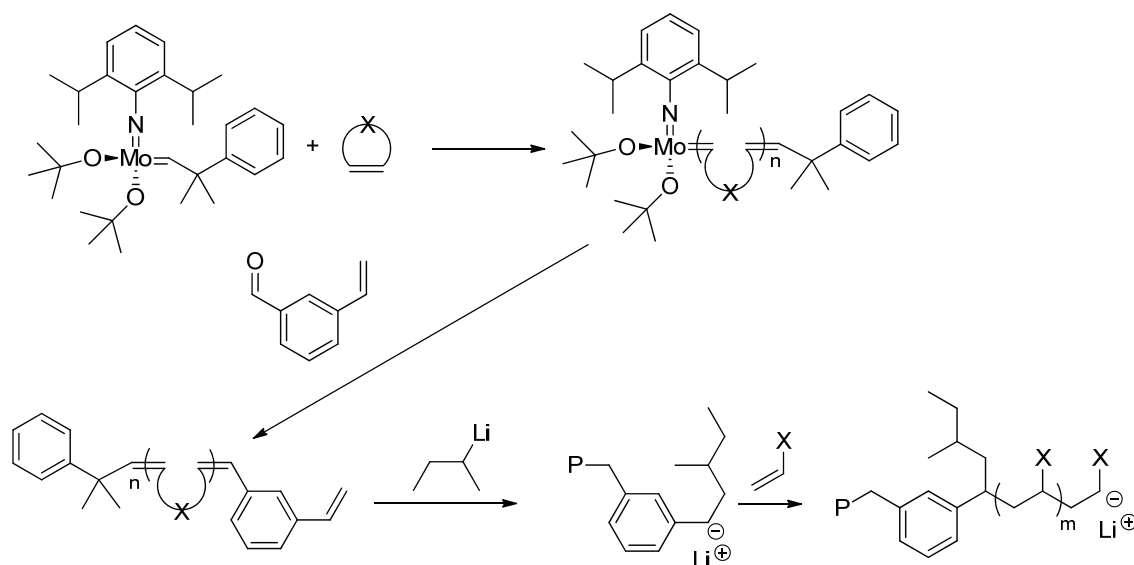
La synthèse de copolymères à blocs dans lesquels au moins un des blocs est composé uniquement de monomères vinyliques polaires peut être obtenue par une réaction en deux étapes successives : 1) polymérisation par ROMP, 2) polymérisation radicalaire/anionique. Le passage de la polymérisation par ROMP à la polymérisation radicalaire/anionique nécessite la fonctionnalisation du polymère. Celle-ci est obtenue par l'utilisation d'agents de transfert (Schéma 24). Ces fonctions sont

ensuite utilisées pour amorcer la polymérisation du second monomère par polymérisation radicalaire (RAFT<sup>130</sup> ou NMP<sup>131</sup>) ou anionique.<sup>132</sup> Par exemple, des copolymères triblocs ABA où A sont des blocs de polystyrène ou de poly(acrylate de *n*-butyle) et B un bloc de polyéthylène. Ces copolymères ont été obtenus par polymérisation du 1,5-cyclooctadiène par ROMP en présence de but-2-ène-1,4-diol comme agent de transfert. Après transformation des fonctions hydroxyle en thiocarbonylthio, la polymérisation par RAFT du second monomère est amorcée. Les copolymères synthétisés présentent des masses molaires de 10<sup>4</sup> g/mol et des dispersités inférieures à 1,7.<sup>130</sup> Les copolymères peuvent ensuite être hydrogénés pour transformer le bloc B en polyéthylène.

### Polymérisation radicalaire



### Polymérisation Anionique



**Schéma 24. Synthèse de copolymères à blocs par polymérisation successive ROMP et radicalaire/anionique.**

La capacité à introduire des fonctions le long des chaînes de polymère peut également être mise à profit pour la synthèse de copolymères greffés. Hillmyer et *al.* ont récemment rapporté la synthèse de polyéthylène-*g*-poly(méthacrylate de méthyle) par polymérisation successive ROMP et ATRP.<sup>133</sup>



### I.3.4 Conclusion

Aujourd'hui, de nombreux outils sont à la disposition des polyméristes pour produire des polymères aux architectures complexes. La polymérisation catalytique de l'éthylène suivie d'une polymérisation vivante ou contrôlée permet en effet d'obtenir des copolymères dont la taille des blocs est maîtrisée comme l'atteste les valeurs de dispersité (inférieures 3, voir même à 2 pour les systèmes les plus efficaces). Cependant ces outils reposent sur l'utilisation consécutive de techniques de polymérisation différentes : la polymérisation par coordination/insertion pour la synthèse du bloc de polyéthylène et la polymérisation radicalaire ou anionique pour le bloc composé de monomères vinyliques polaires. Ce passage d'une technique de polymérisation à l'autre nécessite au moins une modification chimique du bloc de polyéthylène. Ces réactions n'étant pas toujours quantitatives, la qualité des extensions de chaînes est limitée. Cette méthodologie peut également impliquer d'autres contraintes comme la purification du polymère à chaque étape de la synthèse, des conditions de stockage des prépolymères de PE sous atmosphère inerte, l'incompatibilité de certains monomères avec les techniques de polymérisation, etc.

De son côté, la polymérisation par métathèse assure une fonctionnalisation des polymères plus facile et un meilleur contrôle sur la répartition des fonctions le long des chaînes, mais cette technique présente aussi des inconvénients. L'espacement entre chaque fonction est limité par la taille du monomère utilisé. Ce problème peut être surmonté en copolymérisant un monomère non-fonctionnalisé avec les monomères fonctionnalisés, mais cela engendre une perte dans la régularité de la répartition des fonctions. De surcroît, la polymérisation par métathèse utilise des monomères qui ne sont pas conventionnels et dont la synthèse est coûteuse, notamment lorsqu'on souhaite éloigner les fonctions les unes des autres.

En résumé, actuellement pour produire des copolymères à blocs ou greffés, il faut recourir à deux techniques de polymérisation consécutives, avec toutes les contraintes que cela implique, ou à la polymérisation par ROMP ou par ADMET, nécessitant l'utilisation de monomères peu courants. Si la production de ces copolymères à blocs ou greffés était possible à partir d'une seule technique de polymérisation cela permettrait de s'affranchir, ou de limiter, les contraintes imposées par le passage d'une technique de polymérisation à une autre et de pouvoir utiliser les monomères conventionnels. La synthèse d'architectures macromoléculaires complexes à partir d'une seule technique de polymérisation implique que celle-ci soit vivante ou contrôlée. Parmi les techniques existantes, trois d'entre elles remplissent ce critère : la polymérisation par coordination/insertion (1) dans un nombre limité de cas particuliers, la polymérisation anionique (2) et la polymérisation radicalaire contrôlée (3).

1. La polymérisation par coordination/insertion n'est cependant pas envisageable, car aujourd'hui aucun système organométallique ne permet une homopolymérisation vivante d'une large gamme de monomères vinyliques polaires.

2. La polymérisation anionique peut également être écartée car, même si elle est utilisée industriellement pour la production des copolymères SEBS, polystyrène-*b*-poly(éthylène-*co*-butène)-*b*-polystyrène, de faible dispersité, c'est une méthode indirecte. Le bloc de poly(éthylène-*co*-butène) est en effet issu de l'hydrogénation du polybutadiène.<sup>134</sup> De plus de nombreux monomères vinyliques polaires ne sont pas polymérisables par cette technique.
3. En revanche, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) est facile à mettre en œuvre et s'applique à de très nombreux monomères. Néanmoins, à notre connaissance, la PRC de l'éthylène n'a jamais été rapportée. C'est pourquoi elle fait l'objet de ces travaux de thèse.

## I.4 Polymérisation radicalaire contrôlée

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier les différentes techniques de PRC existantes pour déterminer celles qui seraient applicables à la polymérisation de l'éthylène. La PRC de l'éthylène est un défi important à relever car cela ouvrirait l'accès à de nouveaux matériaux en permettant le contrôle des fonctions aux extrémités des chaînes de PE et la synthèse de copolymères à blocs, greffés, en étoile, etc.

Dans cette partie nous allons aborder les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée les plus courantes et nous nous intéresseront aux types de monomères dont elles contrôlent la polymérisation. Les monomères ( $\text{CH}_2=\text{CR-X}$ ) peuvent être divisés en deux groupes : les monomères dit « activés », dont la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  est appauvrie en électron par le groupement X, et les monomères « non-activés », dont le groupement X ne permet pas cet appauvrissement, comme l'acétate de vinyle ( $\text{X} = \text{O-CO-CH}_3$ ). La polymérisation radicalaire contrôlée des monomères non activés est restée longtemps impossible à cause de la réactivité des radicaux mis en jeux. Néanmoins, plusieurs techniques permettent aujourd'hui de contrôler leur polymérisation. L'éthylène fait partie des monomères non-activés. Cependant, jusqu'à présent, son homopolymérisation n'a jamais été contrôlée, bien que certains groupes de recherche ait réussi à contrôler sa copolymérisation avec des monomères vinyliques polaires.<sup>135-138</sup>

La mauvaise réactivité de l'éthylène en polymérisation radicalaire est probablement la raison principale qui explique que le contrôle de sa polymérisation n'ait toujours pas été obtenu, malgré l'importance économique colossale du PE. Jusqu'à la découverte de l'activation de la polymérisation radicalaire de l'éthylène par les solvants polaires,<sup>75</sup> celle-ci devait obligatoirement être réalisée à haute pression ( $> 2\,000$  bar) et haute température ( $> 150$  °C) pour être efficace. En plus d'être difficilement applicable à l'échelle d'un laboratoire, de nombreuses réactions de transfert irréversibles se produisent dans ces conditions, ce qui rend le contrôle de la polymérisation très difficile. Aujourd'hui, il est

possible de polymériser l'éthylène dans des conditions plus « douces » de température. Les réactions de transfert sont par conséquent moins fréquentes, comme l'atteste la diminution du taux de ramifications. L'étude de la PRC peut donc être envisagée dans de meilleures conditions avec de plus grandes chances de succès. Cependant le caractère semi-cristallin du PE peut engendrer des problèmes de solubilité du polymère dans le milieu réaction, ce qui pourrait perturber les réactions de transfert et de terminaison réversibles utilisées en PRC.

Dans la fin de ce chapitre, les principales techniques de PRC seront détaillées (mécanisme, monomères polymérisables, avantages, défauts, ...). Nous expliquerons également notre choix sur la sélection des techniques de PRC pour la polymérisation de l'éthylène.

### I.4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible

La PRC par terminaison réversible est basée sur le principe de l'effet du radical persistant (*Persistent Radical Effect* en anglais). L'effet du radical persistant a été décrit par Fischer en 1986.<sup>139</sup> Il explique que si un radical persistant ( $Y^\bullet$ ) est ajouté en quantité équivalente à celle du radical propageur ( $R^\bullet$ ), le produit de couplage R-Y est prépondérant par rapport au produit de terminaison R-R (Schéma 25). En début de réaction, une faible quantité de radicaux propageurs disparaissent à cause des réactions de terminaison, conduisant ainsi à un excès de radicaux persistants. Le produit de couplage R-Y est alors favorisé.<sup>140</sup>

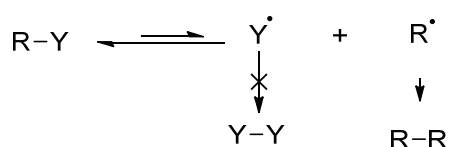


Schéma 25. Mécanisme général de l'effet du radical persistant.

Le mécanisme de la PRC est proche de celui observé en polymérisation radicalaire conventionnelle (Schéma 4). L'amorçage de la polymérisation est issu de la décomposition thermique ou photochimique d'un amorceur. Le radical primaire ( $R^\bullet$ , Schéma 26) formé par cette décomposition s'additionne sur quelques unités monomères, devenant ainsi un radical propageur ( $P_n^\bullet$ ). Celui-ci est ensuite rapidement piégé par un radical persistant ( $Y^\bullet$ ) pour former une espèce inactive (espèce dormante,  $P_n-Y$ ). Cette réaction étant réversible, l'espèce dormante peut se décomposer pour redonner le radical persistant et le radical propageur (espèce active,  $P_n^\bullet$ ). Le radical propageur s'additionne sur quelques unités monomères avant de retourner à l'état dormant. Un équilibre s'établit ainsi entre les espèces actives et les espèces dormantes (Schéma 26), réduisant le nombre de radicaux dans le milieu. Les réactions de terminaison bimoléculaire irréversibles sont par conséquent minimisées. Néanmoins,

ces réactions irréversibles ne peuvent être totalement éliminées. C'est pour cette raison que la PRC n'est pas strictement une polymérisation vivante, contrairement à la polymérisation anionique.

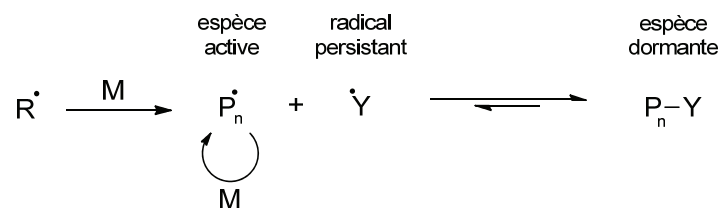


Schéma 26. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par une réaction de terminaison réversible.

#### I.4.1.1 Polymérisation par NMP

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes<sup>141</sup> (NMP ou *Nitroxide Mediated Polymerization* en anglais) est l'une des premières techniques de PRC véritablement efficaces à avoir été découvertes.<sup>142, 143</sup> En NMP, le contrôle de la réaction est obtenu en utilisant des nitroxydes. Ces composés organiques sont des pièges à radicaux et jouent le rôle des radicaux persistants. Ils ne peuvent pas amorcer de polymérisation ou réagir sur eux-mêmes, mais ils sont capables de capter les radicaux propagateurs pour former les espèces dormantes, appelées alkoxyamine (Schéma 27). Si la structure du nitroxyde ( $R_1$  et  $R_2$ ) est judicieusement choisie pour le monomère polymérisé et les conditions de polymérisation utilisées,<sup>141</sup> l'alkoxyamine formée n'est pas stable à la température de réaction. La rupture de la liaison carbone-oxygène libère le radical propagateur ( $P_n^\bullet$ ) et le radical persistant (le nitroxyde).

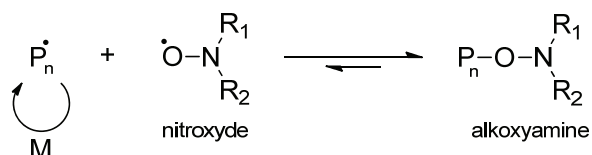
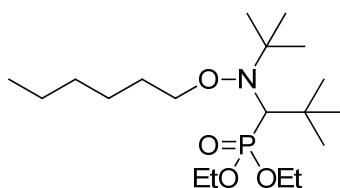


Schéma 27. Mécanisme général de la polymérisation par NMP.

La NMP permet de contrôler la polymérisation d'une large gamme de monomères (styréniques, (méth)acrylates, acide acrylique, acrylamides).<sup>141</sup> Néanmoins, la polymérisation des monomères non-activés, comme le VAc, reste un défi à relever. Plusieurs tentatives ont été réalisées avec le VAc sans succès. Les dispersités des polymères synthétisés sont élevées ( $D = 2 - 6$ ).<sup>144, 145</sup> A l'inverse des autres monomères activés, les radicaux issus de la polymérisation du VAc forme une liaison carbone-oxygène trop stable lorsqu'ils réagissent avec les nitroxydes,<sup>146</sup> ce qui altère le contrôle de la polymérisation.

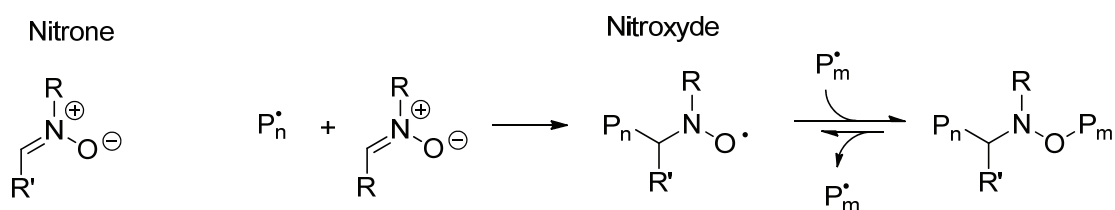
La polymérisation contrôlée de l'éthylène n'a, à notre connaissance, jamais été obtenue par la technique de NMP. Comme pour le VAc, la liaison carbone-oxygène ne serait pas assez labile. La résonnance paramagnétique électronique (RPE) montre en effet une température de rupture de la

liaison carbone-oxygène sur l'alcoxyamine *hexyle-SG1* (Figure 13) supérieure à 150°C.<sup>146</sup> De plus, Gignes *et al.* ont montré que la liaison azote-oxygène peut se rompre avant la liaison carbone-oxygène, libérant ainsi des radicaux incapables de réamorcer la polymérisation.<sup>147</sup> La NMP de l'éthylène est donc difficilement envisageable avec les nitroxydes utilisés couramment. Sen *et al.* ont rapporté la copolymérisation statistique par NMP de plusieurs  $\alpha$ -oléfines (dont l'éthylène) et du MA.<sup>138, 148</sup> Durant ces copolymérisations, les masses molaires augmentent avec le temps de réaction et les dispersités sont faibles ( $\bar{D} < 1,2$ ). Les polymérisations sont donc contrôlées mais l'incorporation des  $\alpha$ -oléfines est faible (< 15 % molaire). Celle-ci peut être améliorée en augmentant la concentration en  $\alpha$ -oléfines dans le milieu mais cela induit une baisse des rendements et des masses molaires.



**Figure 13. Structure de l'alcoxyamine hexyle-SG1**

En parallèle de la polymérisation par NMP s'est développée une technique dérivée, nommée *Enhanced Spin Capturing Polymerization* (ESCP).<sup>149, 150</sup> Cette technique est basée sur l'utilisation de nitrones (Schéma 28) qui sont des pièges à radicaux utilisés à l'origine pour la polymérisation par NMP *in situ*.<sup>151, 152</sup> La réaction d'un radical propageur ( $P_n^\bullet$ ) sur une nitronne transforme celle-ci en nitroxyde, qui peut ensuite contrôler la polymérisation selon le principe de la NMP. Cependant, si la température de réaction est inférieure à la température de rupture de la liaison carbone-oxygène (environ 100 °C), le couplage du nitroxyde et d'un second radical propageur ( $P_m^\bullet$ ) est irréversible. On obtient ainsi des polymères avec une fonction alkoxyamine entre deux segments de polymères. Il a été montré que ces segments ont des masses molaires identiques. Cette fonction peut ensuite être utilisée dans une seconde étape pour la synthèse de copolymères triblocs ou en étoile.<sup>149</sup>



**Schéma 28. Mécanisme général de la polymérisation par ESCP.**

Comme la polymérisation par NMP de l'éthylène semble impossible, nous nous sommes intéressés à la polymérisation par ESCP pour synthétiser des polymères fonctionnalisés ou des copolymères à blocs. Ces travaux sont abordés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

### I.4.1.2 Polymérisation par ATRP

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP ou *Atom Transfer Radical Polymerization* en anglais) est l'une des techniques les plus couramment utilisées en PRC.<sup>153</sup> Elle a été découverte en 1995 simultanément par Sawamoto<sup>154</sup> et Matyjaszewski.<sup>155</sup> Cette technique est basée sur une réaction réversible d'oxydo-réduction contrôlée par un complexe organométallique (Schéma 29). Ce dernier est généralement un complexe de cuivre mais d'autres métaux peuvent être utilisés (ruthénium, fer, molybdène, osmium, etc.). En ATRP, un radical propagateur (espèce active,  $P_n^\bullet$ ) est désactivé lorsqu'il réagit avec un complexe métallique au degré d'oxydation  $m+1$  ( $X-M^{m+1}L$ ). L'atome d'halogène (généralement du brome) présent sur le complexe est alors transféré à la chaîne de polymère. Celle-ci entre dans un état dormant ( $P_n-X$ ) et le complexe métallique est réduit au degré d'oxydation  $m$  ( $M^mL$ ). L'équilibre espèce active/espèce dormante assure le contrôle de la polymérisation, néanmoins, comme pour toutes les techniques de PRC, les réactions de terminaison bimoléculaire ne peuvent être totalement évitées.

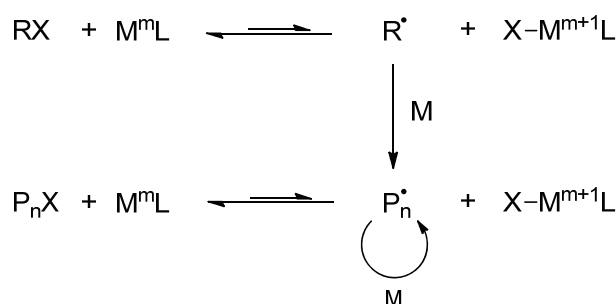
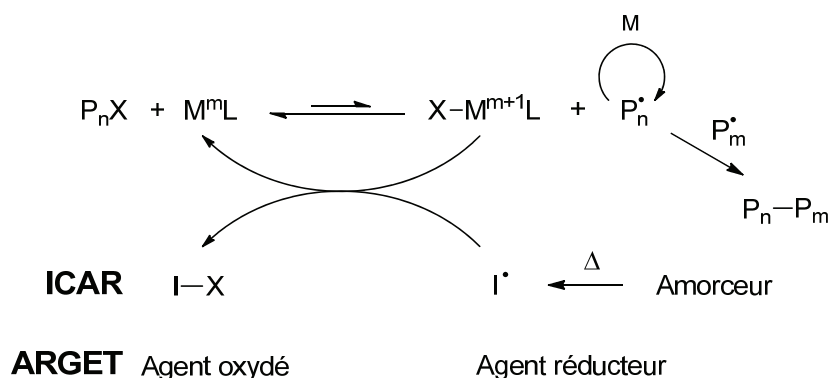


Schéma 29. Mécanisme général de la polymérisation par ATRP.

En ATRP « classique » la polymérisation est amorcée par un mélange quasi-stœchiométrique entre un complexe de cuivre I ( $Cu^I Cl/L$ ) et un composé halogéné ( $R-X$ , Schéma 29). La déshalogénéation de ce composé génère un radical capable d'amorcer la polymérisation. Avec cette méthode, la polymérisation contrôlée de nombreux monomères est possible. Cependant, la polymérisation par ATRP possède un défaut majeur. Une grande quantité de complexe de cuivre est présente dans le polymère, ce qui peut poser des problèmes de toxicité et donne une coloration au polymère.

Ce défaut a été supprimé, tout en conservant un excellent contrôle de la polymérisation ( $D < 1,2$ ), grâce à l'utilisation d'agents réducteurs (ARGET ATRP ou *Activator ReGenerated by Electron Transfer* ATRP en anglais)<sup>156</sup> ou d'amorceurs radicalaires (ICAR ATRP ou *Initiator for Continuous Activator Regeneration* ATRP en anglais).<sup>157</sup> Avec ces deux variantes de l'ATRP, la quantité de cuivre est réduite à quelques parties par million (ppm). Les réactions de terminaison, conduisent à l'accumulation d'un excès de complexes de cuivre (II) ( $Cu^{II} Cl_2/L$ ) par rapport aux radicaux propagateurs. Lorsque la quantité de complexe de cuivre est réduite à quelques ppm dans le milieu

réactionnel, cette accumulation de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2/\text{L}$  se traduit par une baisse, puis l'arrêt de la polymérisation si rien ne permet de les ramener au degré d'oxydation I. Les  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/\text{L}$  sont en effet nécessaires pour réactiver les espèces dormantes. L'ajout d'un excès d'agents réducteurs ou la décomposition continue d'un amorceur radicalaire assure la réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2/\text{L}$  en  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/\text{L}$  (Schéma 30). En ARGET ATRP, plusieurs espèces peuvent jouer le rôle de l'agent réducteur comme le cuivre (0), l'acide ascorbique<sup>158</sup> ou encore le 2-éthylhexanoate d'étain (II).<sup>156</sup> En ICAR ATRP, les amorceurs radicalaires conventionnels comme l'AIBN, peuvent être utilisés.



**Schéma 30. Mécanismes de l'ARGET et ICAR ATRP.**

La liste des monomères polymérisables par ATRP inclut les monomères styréniques, les acrylates, les méthacrylates.<sup>159</sup> La polymérisation de ces monomères peut être contrôlée à l'aide de différents complexes métalliques mais les meilleurs résultats rapportés sont ceux utilisant des complexes de cuivre. Des polymères ayant des masses molaires allant jusqu'à 200 000 g/mol et des dispersités inférieures à 1,2 ont été produits. La polymérisation contrôlée de l'acrylonitrile a également été rapportée ( $1\,000 < M_n < 10\,000$  g/mol,  $\bar{D} < 1,1$ ).<sup>159</sup> Pour les monomères non-activés comme le VAc<sup>160, 161</sup> ou le chlorure de vinyle,<sup>162</sup> les techniques d'ATRP contrôlent moins efficacement leur polymérisation. Par exemple, à partir d'un mélange de  $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COEt})\text{I}$  et  $\text{Al}(\text{O-}i\text{Pr})_3$ , la polymérisation du VAc présente une augmentation linéaire des masses molaires avec la conversion en monomère, ainsi qu'une bonne corrélation avec les valeurs théoriques. Cependant la dispersité augmente progressivement au cours de la réaction de 1,4 jusqu'à 2,0.

Le contrôle de l'homopolymérisation des  $\alpha$ -oléfinés, et donc de l'éthylène, n'a jamais été rapporté. Cependant, Klumperman<sup>137, 163</sup> et Matyjaszewski<sup>164</sup> ont rapporté le contrôle de la copolymérisation statistique du 1-octène et de monomères polaires (acrylates et méthacrylates). Des copolymères avec des masses molaires allant jusqu'à 15 000 g/mol ont été synthétisés ( $\bar{D} = 1,1 - 1,7$ ) mais l'incorporation de l'oléfine ne dépasse pas 25 % molaire.<sup>137, 163</sup> Pareillement Sen *et al.* ont rapporté la copolymérisation statistique d'éthylène (60 bar) et du MA. Les résultats sont comparables à ceux de Klumperman pour le 1-octène.<sup>138</sup>



En plus des conditions expérimentales particulières associées à l'étude de la polymérisation de l'éthylène, la force de la liaison carbone-halogène explique probablement pourquoi le contrôle de sa polymérisation n'a jamais été obtenu par ATRP. Plusieurs groupes de recherche dont ceux de Poli<sup>165</sup> et de Coote<sup>166</sup> ont calculé l'énergie de dissociation de liaison carbone-halogène (BDE ou *Bond Dissociation Energy* en anglais) pour des composés R-X. La valeur obtenue avec X = Br et R = *n*Hexyle est de 274 kJ/mol à 295 K. Lorsque R est remplacé par l'équivalent d'un styrène (CH<sub>3</sub>-CH(Ph)) ou d'un acrylate de méthyle (CH<sub>3</sub>-CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) la BDE diminue à 220 – 230 kJ/mol. La technique d'ATRP semble donc peu adaptée à la polymérisation de l'éthylène. C'est pourquoi cette technique ne sera pas considérée dans le cadre de cette thèse.

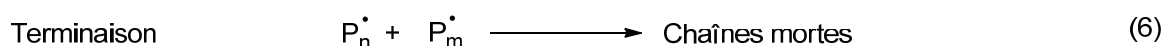
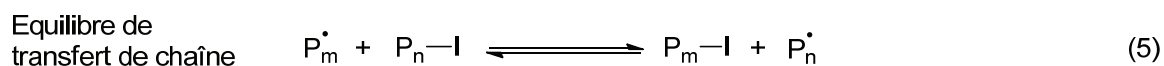
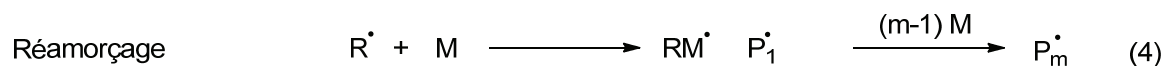
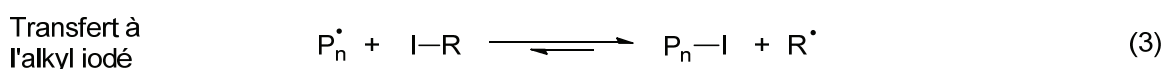
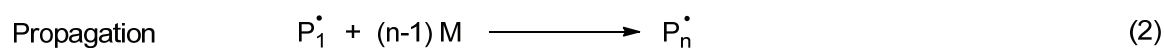
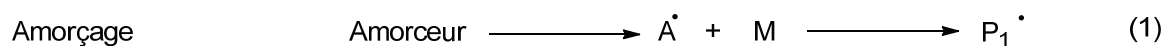
## I.4.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif

### I.4.2.1 Polymérisation par ITP

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode (ITP ou *Iodine Transfer Polymerization* en anglais)<sup>167</sup> est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée basée sur un mécanisme de transfert dégénératif. L'origine de cette technique se situe dans la réaction de télomérisation découverte dans les années 70 par Tatemoto.<sup>168</sup> Elle a ensuite évolué pour devenir une technique de PRC à partir de 1995.<sup>169, 170</sup>

Le mécanisme de la polymérisation par ITP est décrit dans le Schéma 31. La décomposition thermique de l'amorceur génère des radicaux primaires (A•) qui vont amorcer la polymérisation (réaction 1 et 2). Rapidement, les radicaux propagateurs (P<sub>n</sub>•, espèces actives) réagissent avec l'alkyle iodé qui joue le rôle d'agent de transfert (réaction 3). L'atome d'iode est alors transféré à l'extrémité de la chaîne de polymère, qui devient alors une espèce dormante, et un radical R•, capable de réamorcer la polymérisation, est libéré dans le milieu. La structure de l'agent de transfert (R-I) assure un déplacement de l'équilibre de la réaction 3 vers la libération du radical R•. Lorsque l'agent de transfert est entièrement consommé, la réaction de transfert d'iode se produit entre deux chaînes de polymère (réaction 5). La réaction d'une espèce active (radical propagateur) sur une espèce dormante (chaîne de polymère terminée par un atome d'iode) conduit à la désactivation de la première et à la réactivation de la seconde. Cet équilibre activation/désactivation des chaînes de polymère assure le contrôle de la polymérisation comme pour les mécanismes de terminaison réversible. Comme pour toutes les techniques de PRC, les réactions de terminaison irréversibles sont inévitables, mais la perte des radicaux propagateurs est compensée par la décomposition continue de l'amorceur.





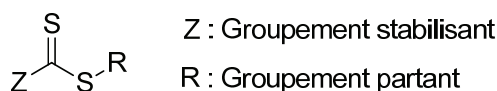
**Schéma 31. Mécanisme de la polymérisation par ITP.**

Parmi les monomères polymérisables par ITP, on retrouve les monomères styréniques<sup>170, 171</sup>, les (méth)acrylates<sup>167</sup>, les chlorure et fluorure de vinylidène<sup>167</sup> et l'acétate de vinyle<sup>172</sup>. Dans le cas du VAc, la synthèse de polymères dont les masses molaires vont jusqu'à 20 000 g/mol avec des dispersités inférieures à 1,5 a été rapportée. Comme pour la plupart des techniques de PRC, la polymérisation par ITP n'a pas été étudiée en polymérisation des  $\alpha$ -oléfin. Sen *et al* ont cependant rapporté la copolymérisation statistique avec le VAc.<sup>135</sup> Des copolymères 1-hexène/VAc contenant jusqu'à 40 % d'hexène ont été obtenus. Leurs masses molaires varient de 1 000 à 24 000 g/mol et leurs dispersités sont comprises entre 1,26 et 1,58. Pour les copolymères éthylène/VAc, les résultats sont similaires, hormis les dispersités qui sont plus élevées ( $D = 1,6 - 1,9$ ).

Dans le cadre de ces travaux de thèse, la polymérisation par ITP n'a pas été étudiée car nous avons préféré nous concentrer sur la polymérisation par RAFT. Cette dernière est également basée sur un mécanisme de transfert dégénératif et permet de mettre à profit l'expertise du laboratoire C2P2.

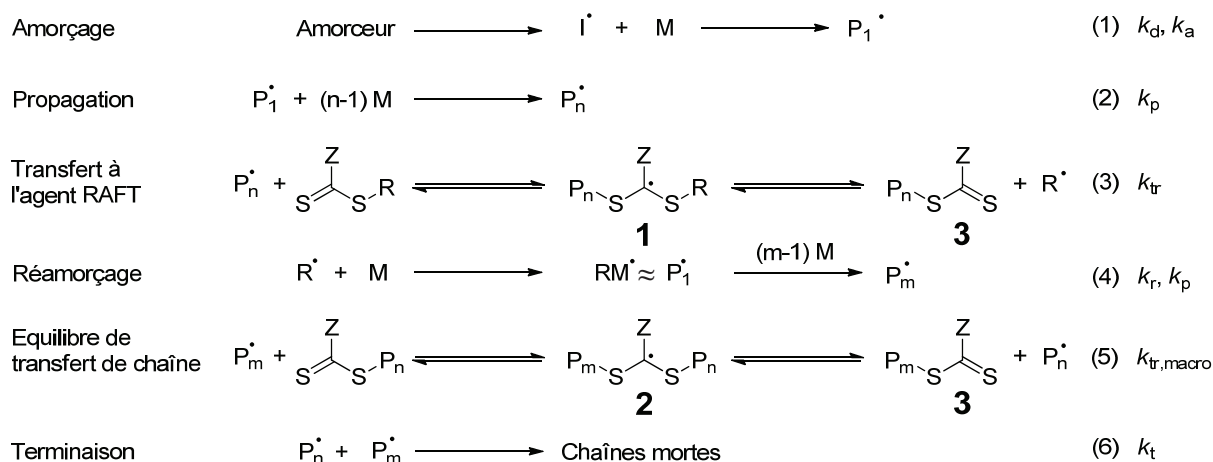
#### I.4.2.2 Polymérisation par RAFT

La polymérisation par RAFT, ou *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer* (transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation), est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée découverte en 1998 parallèlement par l'équipe de Moad et Rizzardo<sup>173, 174</sup> et celle de Charlot et Zard.<sup>175</sup> La technique rapportée par Charlot et Zard porte cependant un nom différent : MADIX, ou *MACromolecular Design via the Interchange of Xanthates* (design macromoléculaire par échange de xanthates). Les polymérisations RAFT et MADIX sont basées sur une réaction de transfert réversible induite par l'utilisation de composés thiocarbonylthio (Figure 14) qui jouent le rôle d'agent de transfert. Le mécanisme de la polymérisation par RAFT/MADIX est décrit par le Schéma 32. Pour le reste du manuscrit, l'appellation *polymérisation par RAFT* sera utilisée de manière générale.



**Figure 14. Structure générale des composés thiocarbonylthio utilisables en polymérisation par RAFT.**

En polymérisation par RAFT, les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur additionnent quelques unités monomères avant de réagir sur l'agent de transfert, formant ainsi le radical intermédiaire **1**. La fragmentation de ce dernier au niveau de la liaison S-R génère un oligomère terminé par un groupement thiocarbonylthio et libère un radical  $\text{R}^\bullet$  capable de réamorcer la polymérisation (réaction 3). Lorsque tous les agents de transfert sont consommés, la réaction de transfert a lieu entre les chaînes de polymère en croissance et celles terminées par le groupement thiocarbonylthio (réaction 5). Cet équilibre entre les espèces actives (chaînes en croissance) et les espèces dormantes (chaînes portant un groupement thiocarbonylthio à une extrémité, **3**) est responsable du contrôle de la polymérisation. Néanmoins, comme pour toutes les techniques de polymérisation radicalaire, les réactions de terminaison irréversibles entre deux radicaux ne peuvent pas être totalement évitées. Malgré la présence de l'agent de transfert (aussi appelé agent de contrôle ou agent RAFT), des chaînes mortes s'accumulent donc dans le milieu tout au long de la réaction (réaction 6).



**Schéma 32. Mécanisme général de la polymérisation contrôlée par RAFT.**

Pour avoir un bon contrôle de la polymérisation, les trois critères suivants doivent être respectés.

1. Une consommation rapide de l'agent de transfert.
2. Un nombre faible de monomères consommés par les radicaux propagateurs entre chaque cycle d'activation/désactivation.
3. Minimiser les réactions de terminaison irréversibles qui conduisent à la formation de chaînes mortes.

Les polymères synthétisés par polymérisation par RAFT possèdent des masses molaires qui augmentent linéairement avec la conversion et dont les distributions sont étroites. La quasi-totalité des chaînes de polymère sont également terminées par une extrémité thiocarbonylthio. Le degré de polymérisation moyen ( $DP_n$ ) à un instant  $t$  peut être prédit grâce à l'Équation 1. Dans cette équation  $\Delta[M]_t$  et  $\Delta[RAFT]_t$  représentent respectivement la consommation en monomère et en agent RAFT à l'instant  $t$ , tandis que  $[I^*]$  représente le nombre de chaînes issues des radicaux primaires générés par la décomposition de l'amorceur.

$$DP_{n,t} = \frac{\text{Monomères polymérisés}}{\text{Nombre de chaînes}} = \frac{\Delta[M]_t}{\Delta[RAFT]_t + [I^*]}$$

**Équation 1. Calcul du degré de polymérisation moyen en polymérisation par RAFT**

Une consommation rapide de l'agent RAFT, permet de démarrer la croissance de toutes les chaînes de polymère en même temps et dès le début de la réaction. Si  $[I^*]$  est négligeable, alors  $DP_{n,t}$  est proportionnel à la conversion en monomère. La consommation rapide de l'agent RAFT est assurée si sa constante de transfert ( $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ ) est élevée et si la fragmentation du radical intermédiaire **1** conduit sélectivement à la libération du radical  $R^*$ .

De son côté, l'espèce dormante **3**, c'est-à-dire la chaîne de polymère fonctionnalisée par le groupement thiocarbonylthio, que l'on appellera pareillement macro-agent RAFT ou macroRAFT, doit également posséder une constante de transfert élevée ( $C_{tr,macro} = k_{tr,macro}/k_p$ ), afin d'assurer un échange rapide de la fonction thiocarbonylthio entre les chaînes de polymère. Cela assure une croissance homogène de toutes les chaînes, et ainsi une faible dispersité des masses molaires.

Enfin, pour minimiser les réactions de terminaison irréversibles, il est nécessaire de maintenir une concentration en radicaux libres dans le milieu la plus faible possible. Cela permet de réduire la quantité de chaînes issues de la décomposition de l'amorceur ( $[I^*]$ ), assurant ainsi un taux de fonctionnalisation important.

La polymérisation par RAFT permet de contrôler une large gamme de monomères (monomères styréniques, (méth)acrylates, acide acrylique ...) y compris les monomères non-activés tels que les esters ou amides vinyliques.<sup>176</sup> Pour ces derniers, la polymérisation par RAFT s'est révélée être plus performante que les polymérisations par ATRP et NMP lorsque l'agent de transfert est choisi judicieusement. Par exemple, la polymérisation par RAFT du VAc peut produire des polymères de dispersité inférieure 1,25 pour des masses molaires de 10 000 g/mol.<sup>177, 178</sup>

En ce qui concerne la polymérisation de l'éthylène, il n'existe à notre connaissance qu'une seule tentative de contrôle de la réaction rapportée par Busch *et al* à l'aide d'un agent de transfert fluoré à haute pression (2 000 bar) et haute température (175 °C).<sup>179</sup> Cependant, l'augmentation des masses molaires avec la conversion n'est pas clairement établie et le rétrécissement des distributions

de masses molaires ( $\bar{D}$  passe de 3,5 à 2,9) observé en présence de l'agent de transfert reste faible. La polymérisation ne peut donc pas être considérée comme contrôlée.

En revanche, si le contrôle de l'homopolymérisation des  $\alpha$ -oléfines n'a toujours pas été atteint, Klumperman *et al.* ont rapporté la copolymérisation du 1-octène avec le MMA et l'acrylate de *n*-butyle.<sup>136</sup> Des copolymères de 3 000 g/mol ont ainsi été synthétisés ( $\bar{D} = 1,3$ ). Cependant le taux d'incorporation du 1-octène est limité à 20 % molaire, et plus celui-ci est élevée plus les rendements et les masses molaires sont faibles. Ces résultats sont confirmés par Sen qui rapporte la copolymérisation statistique de plusieurs  $\alpha$ -oléfines avec le MA.<sup>138, 180</sup>

Malgré l'échec rencontré par l'équipe de Busch pour le contrôle de l'homopolymérisation par RAFT de l'éthylène, cette technique semble a priori particulièrement adaptée pour ce monomère. La polymérisation par RAFT fonctionne en effet très bien pour d'autres monomères non activés. De plus, l'expérience du laboratoire sur l'activation de la polymérisation de l'éthylène par les solvants polaires, qui permet d'abaisser la température de réaction, devrait faciliter le contrôle de la réaction. La polymérisation par RAFT de l'éthylène sera ainsi étudiée dans le chapitre III.

### I.4.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par OMRP

OMRP ou polymérisation contrôlée par les complexes organométalliques (*Organometallic Mediated Radical Polymerisation* en anglais)<sup>181, 182</sup> est une appellation générique regroupant plusieurs techniques de PRC possédant un point commun : l'utilisation d'un complexe organométallique comme agent de contrôle. En polymérisation par OMRP, le mécanisme de contrôle est basé sur une réaction de terminaison réversible (comme la polymérisation par NMP) ou une réaction de transfert dégénératif (comme la polymérisation par RAFT).

De nombreux complexes métalliques peuvent servir d'agent de contrôle.<sup>181</sup> Dans cette partie nous allons nous décrire en détails l'utilisation des complexes de cobalt qui regroupent à eux seuls la majeure partie des publications sur l'OMRP. Nous nous intéresserons ensuite aux autres complexes métalliques.

#### I.4.3.1 Cobalt (CMRP)

##### a) *Porphyrines de cobalt*

Le premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes de cobalt (CMRP, ou *Cobalt Mediated Radical Polymerization* en anglais) a été rapporté en 1994 parallèlement par Wayland<sup>183</sup> et Harwood<sup>184</sup> pour la polymérisation des acrylates. Dans les travaux de Wayland, la réaction est amorcée thermiquement par la décomposition du tétramésitylporphyrinato de cobalt (III) de néopentyle (Figure 15). Dans ceux de Harwood, c'est la photolyse du (isopropylpyridinato) de cobaloxime (Figure 15) qui est utilisée pour amorcer la polymérisation. Dans les deux cas, la réaction

présentait les caractéristiques d'une polymérisation pseudo-vivante, c'est-à-dire une augmentation linéaire des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion, accompagnée de dispersités faibles ( $\bar{D} < 1,3$ ) même pour des  $M_n$  élevées ( $10^5$  g/mol). Il a également été montré que l'allongement des chaînes de polymère pouvait être stoppé puis redémarré à plusieurs reprises par des cycles de montée/descente de la température de réaction.<sup>183</sup> Le mécanisme de polymérisation alors proposé est similaire à celui de la polymérisation par NMP car il est basé sur une réaction de terminaison réversible, (Schéma 33).

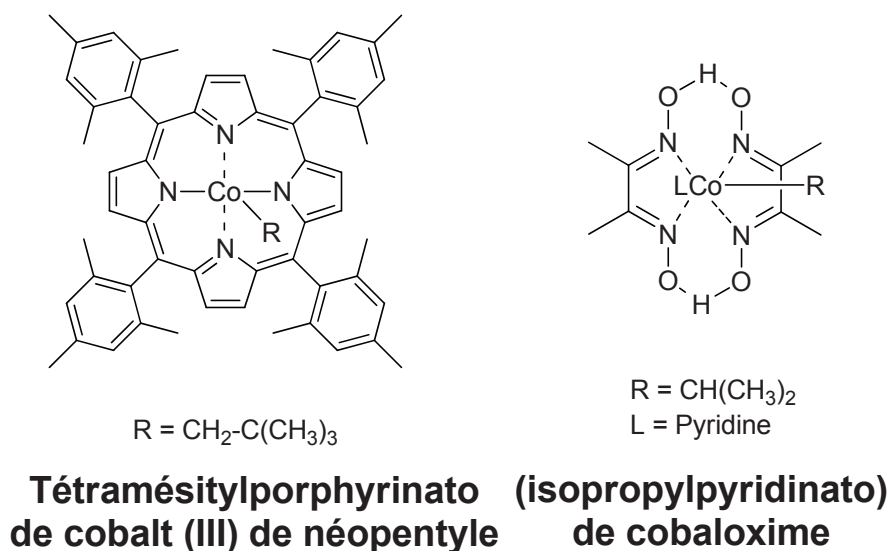


Figure 15. Structure des premiers complexes de cobalt utilisés en CMRP.

Les complexes organométalliques de cobalt, de structure générale  $\text{LCo}^{\text{III}}\text{-R}$ , où L représente le ligand et R un groupement alkyle, possèdent une liaison cobalt-carbone (Co-C) fragile. Celle-ci peut en effet subir une thermolyse ou une photolyse dans des conditions douces. La rupture de cette liaison (réaction 1 du Schéma 33) libère un complexe de cobalt réduit (au degré d'oxydation II) et un radical  $\text{R}^\bullet$  capable d'amorcer la polymérisation (2, 3). Les radicaux propagateurs ( $\text{P}_n^\bullet$ ), créés par l'addition des radicaux  $\text{R}^\bullet$  sur les monomères, peuvent ensuite être piégés par le complexe de cobalt (II) (4). La nouvelle liaison Co-C ainsi formée est également instable et peut subir une rupture homolytique, ce qui rend le piégeage des radicaux temporaires.

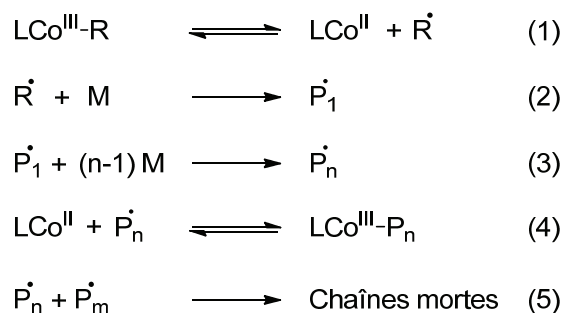


Schéma 33. Mécanisme de polymérisation par CMRP avec un complexe  $\text{LCo-R}$  comme amorceur radicalaire.

Cette capacité des complexes de cobalt à piéger de manière réversible les radicaux en fait des candidats idéaux pour contrôler une polymérisation radicalaire selon le principe de l'effet radical persistant. Les complexes de cobalt (II) jouent le rôle des radicaux persistants ((L)Co<sup>II</sup>). Ils sont effectivement incapables d'amorcer la polymérisation mais ils peuvent capter les espèces actives (P<sub>n</sub>•) pour former des espèces dormantes ((L)Co<sup>III</sup>-P<sub>n</sub>). Cet enchaînement successif d'oxydation/réduction des complexes de cobalt assure ainsi une diminution de la concentration en radicaux dans le milieu de polymérisation, réduisant par conséquent la fréquence des réactions de terminaison irréversibles. La polymérisation est par conséquent plus lente qu'une polymérisation radicalaire conventionnelle.

Tous les complexes de cobalt ne sont cependant pas adaptés à la polymérisation par CMRP. Pour être un bon agent de contrôle, c'est-à-dire conférer un caractère pseudo-vivant à la polymérisation radicalaire, le complexe LCo-R doit respecter deux critères essentiels. Il ne doit pas pouvoir polymériser seul le monomère selon un mécanisme de coordination/insertion et il ne doit pas induire de réaction irréversible comme la β-H-élimination.

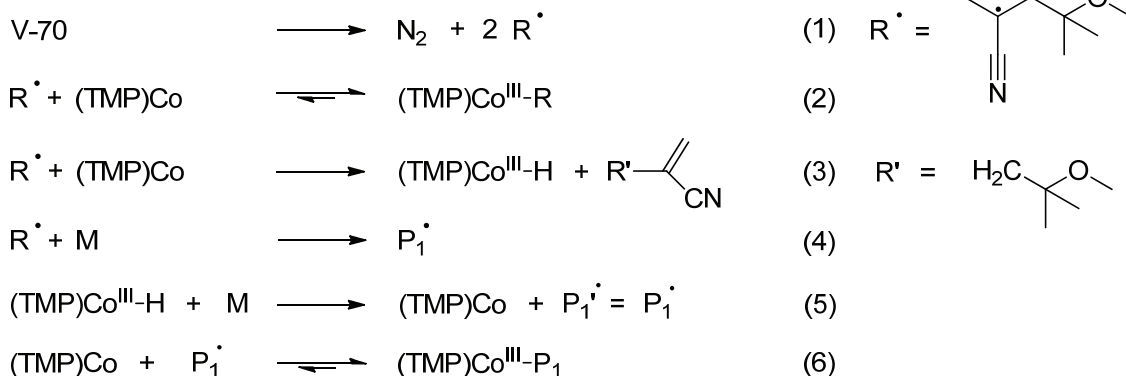
En 2004, Wayland *et al.* ont proposé l'utilisation simultanée d'un amorceur radicalaire organique, le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) ou V-70, et d'un tétramésitylporphyrinato de cobalt ((TMP)Co) pour améliorer la polymérisation de l'acrylate de méthyle.<sup>185</sup> Cette méthode s'est avérée plus efficace que la précédente car elle permet de conserver un bon contrôle de la polymérisation tout en accélérant la réaction. Des poly(acrylate de méthyle) de 10<sup>5</sup> g/mol (*D* ≈ 1,1) ont ainsi été synthétisés en moins de 3h, au lieu de 62h. Un nouveau mécanisme de polymérisation par terminaison réversible<sup>185</sup> (CMRP-TR) est alors proposé mais celui-ci a été corrigé deux ans plus tard (Schéma 34).<sup>186</sup> Selon la concentration en V-70, le contrôle de la polymérisation est assuré par une réaction de terminaison réversible ou par une réaction de transfert dégénératif (CMRP-TD).<sup>186</sup>

Les premières étapes de la polymérisation sont communes aux deux mécanismes (CMRP-TR et CMRP-TD) et correspondent à la formation d'une espèce (TMP)Co<sup>III</sup>-P<sub>n</sub>. La décomposition de l'amorceur conduit à la formation des radicaux primaires (R•, réaction 1 du Schéma 34). Ces derniers peuvent être piégés temporairement par le (TMP)Co en formant des complexes de cobalt (III) (2), subir un transfert d'hydrogène avec le (TMP)Co (3) ou additionner une unité monomère pour former des radicaux propagateurs P<sub>1</sub>• (4). Les hydrures de cobalt ((TMP)Co<sup>III</sup>-H) peuvent transférer l'hydrogène à un monomère et former de nouveaux radicaux propagateurs P<sub>1</sub>'• (5). Les radicaux propagateurs (P<sub>1</sub>• et P<sub>1</sub>'•) sont ensuite captés par le (TMP)Co (6).

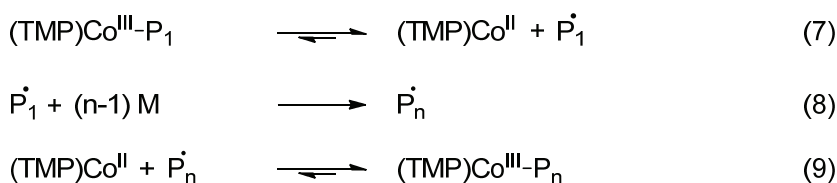
La suite du mécanisme dépend du ratio amorceur/cobalt. Si la quantité de radicaux générés est inférieure à la quantité de (TMP)Co, le mécanisme de contrôle de la polymérisation est basé sur une réaction terminaison réversible, identique au mécanisme présenté dans le Schéma 33. La liaison cobalt-carbone du (TMP)Co<sup>III</sup>-P<sub>1</sub> se rompt de manière homolytique (7) libérant le radical P<sub>1</sub>• qui

amorce la polymérisation (8). Les radicaux propagateurs sont régulièrement désactivés en étant captés par le (TMP)Co (9). La polymérisation est alors contrôlée mais extrêmement lente car la vitesse de polymérisation est fixée par la concentration en radicaux, limitée par l'équilibre de la réaction 9. En augmentant la température de réaction ou en modifiant la structure de la porphyrine, comme la substitution des hydrogènes de la porphyrine par des bromes, il est cependant possible de déplacer l'équilibre de la réaction 9 vers la libération des radicaux, accélérant ainsi la réaction.<sup>187</sup>

### Période d'inhibition



### Terminaison réversible



### Transfert dégénératif



### Terminaison



Schéma 34. Mécanisme de polymérisation par CMRP avec le mélange V-70/(TMP)Co.

En revanche, si l'amorceur génère plus de radicaux qu'il n'y a de (TMP)Co dans le milieu en début de polymérisation, le contrôle de la polymérisation est assuré par une réaction de transfert dégénératif. La polymérisation se déroule alors en deux étapes. La première étape est associée à une période d'inhibition pendant laquelle le (TMP)Co est transformé en (TMP)Co-P. Cette inhibition correspond en réalité à une polymérisation très lente par un mécanisme de CMRP-TR. La seconde étape est caractérisée par une augmentation brutale de la vitesse de polymérisation. Lorsque tous les complexes de cobalt sont alkylés, un échange de radicaux se met en place (10). Les radicaux supplémentaires additionnent quelques unités monomères ( $\text{P}_m^\bullet$ ) avant de réagir avec le  $(\text{TMP})\text{Co}^{\text{III}}\text{-P}_n$ ,



ce qui conduit à un échange de chaînes de polymère sur le complexe de cobalt. Le radical  $P_n^\bullet$  est alors réactivé tandis que  $P_m^\bullet$  se retrouve piégé sous sa forme dormante  $((\text{TMP})\text{Co}^{\text{III}}-P_m)$ . Cet échange est réversible et permet aux chaînes de polymère de croître à la même vitesse. Avec la CMRP-TD, la concentration en radicaux propagateurs est plus élevée, donc la polymérisation est plus rapide sans que le contrôle de la réaction soit dégradé, comme l'atteste les faibles dispersités obtenues ( $D < 1,2$ ).<sup>186</sup>

Quel que soit le mécanisme de polymérisation, les réactions irréversibles, comme les réactions de terminaison, ne peuvent être totalement évitées. C'est pour cela que la polymérisation par CMRP n'est pas considérée comme une polymérisation vivante. Pour le mécanisme de CMRP-TR, l'effet du radical persistant limite ces réactions irréversibles, tandis qu'en CMRP-TD, la perte des radicaux propagateurs est compensée par la décomposition continue de l'amorceur.

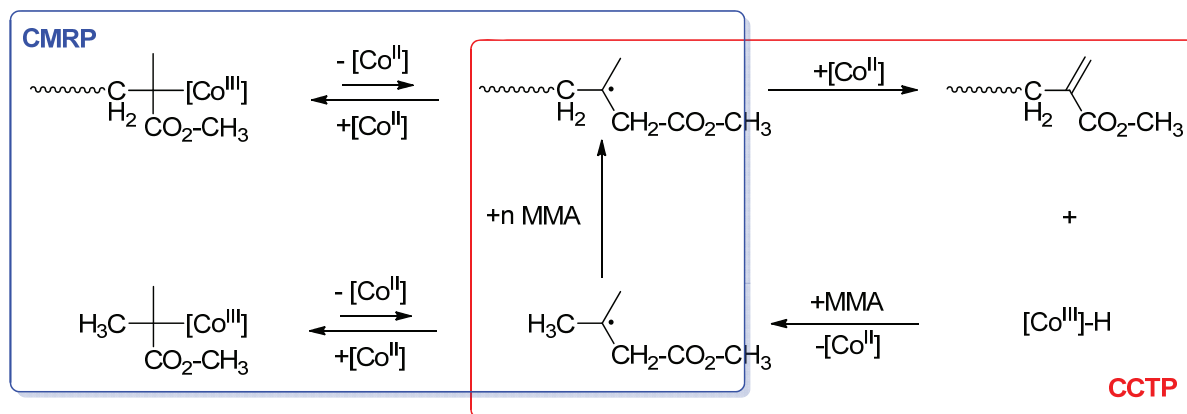
Le V-70 a tout d'abord été sélectionné comme amorceur radicalaire pour sa capacité à se décomposer rapidement à 60 °C ( $t_{1/2} = 11 \text{ min}$ ).<sup>185, 188</sup> En CMRP-TD, l'augmentation de la concentration en V-70 permet de réduire la durée de la période d'inhibition, en accélérant la transformation du  $(\text{TMP})\text{Co}$ , et d'accroître la vitesse de polymérisation une fois que l'inhibition est dépassée. Par la suite, un second amorceur, l'AIBN, a été ajouté en plus du V-70.<sup>188</sup> Le V-70, avec son temps de demi-vie court, est alors utilisé en début de polymérisation pour la formation des  $(\text{TMP})\text{Co-R}$ , tandis que l'AIBN est utilisé pour alimenter de manière constante le milieu en radicaux grâce à sa décomposition plus lente ( $t_{1/2} = 1110 \text{ min}$  à 60 °C).

Malgré son efficacité, la polymérisation par CMRP est longtemps restée confinée à la polymérisation des acrylates. Pour certains monomères comme les méthacrylates ou le styrène, la polymérisation ne peut pas être contrôlée car les complexes de cobalt alkylés induisent une réaction de  $\beta$ -H-élimination. Cette réaction est notamment utilisée en polymérisation par transfert de chaîne catalysé, CCTP ou *Catalytic Chain Transfer Polymerization* en anglais, en particulier avec les cobaloximes.<sup>189</sup>

La CCTP est une technique de polymérisation qui permet la synthèse de polymères dont la masse molaire est fixée par la concentration en complexe de cobalt selon le mécanisme décrit dans le Schéma 35. Dans ce mécanisme, un radical propagateur (**1**) peut subir un transfert d'hydrogène induit par le complexe de cobalt ( $\text{LCo}^{\text{II}}$ ). Une chaîne de polymère terminée par une insaturation à son extrémité  $\omega$  (**2**) est libérée, ainsi qu'un hydruure de cobalt ( $\text{LCo}^{\text{III}}\text{-H}$ ). L'hydrogène de ce dernier est ensuite transféré sur un monomère, libérant un radical (**3**) capable de réamorcer la polymérisation et le complexe de cobalt, ce qui rend le système catalytique. En parallèle du mécanisme de CCTP, les radicaux (**1** et **3**) peuvent également être captés de manière réversible par le complexe de cobalt (II), comme dans une polymérisation par CMRP. En polymérisation par CCTP, de la même manière qu'en polymérisation par CMRP, les réactions de terminaison irréversible bimoléculaire sont défavorisées



par l'effet du radical persistant. Les chaînes de polymère sont presque exclusivement terminées par une insaturation.



**Schéma 35. Mécanisme de polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle en présence d'un complexe de cobalt.**

En jouant sur la structure du complexe de cobalt, il est possible de favoriser ou défavoriser le transfert d'hydrogène, passant ainsi d'une polymérisation par CMRP à une polymérisation par CCTP ou inversement. En augmentant l'encombrement du ligand pour le forcer à adopter une structure non-planaire, le transfert d'hydrogène est défavorisé. Par exemple, la constante de transfert en polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le tétraphénylporphyrine de cobalt est deux fois supérieure à celle du (TMP)Co.<sup>189</sup>

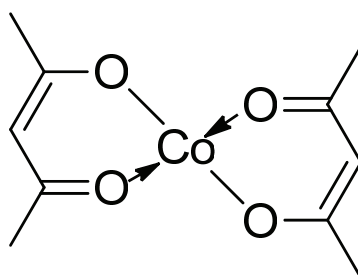
La structure du monomère a également un impact sur l'équilibre entre les deux mécanismes. Les monomères peuvent être divisés grossièrement en deux catégories. Les monomères possédant un groupement -CH<sub>3</sub> en α du centre radicalaire, comme les méthacrylates ou le méthylstyrène, sont très favorables au transfert d'hydrogène. Il est également intéressant de noter que les radicaux primaires issus de la décomposition du V-70 favorisent la formation du (TMP)Co-H (réaction 3 du Schéma 34) grâce à leur méthyle en α du centre radicalaire. Les autres monomères, tel que les acrylates, les esters vinyliques peuvent aussi être polymérisés par CCTP mais, leurs constantes de transfert sont généralement plus faibles.

Aujourd'hui, grâce à l'utilisation des porphyrines de cobalt, la polymérisation d'autres monomères que les acrylates est possible. La polymérisation contrôlée de l'acide acrylique a également été obtenue à partir d'une porphyrine de cobalt hydrosoluble.<sup>190</sup> Des polymères de masses molaires allant jusqu'à 200 000 g/mol et une dispersité comprise entre 1,2 et 1,4 ont été synthétisés. Très récemment la polymérisation des acrylamides a été obtenue avec des performances similaires.<sup>191</sup> La polymérisation contrôlée de l'acétate de vinyle a également été obtenue mais celle-ci reste limitée aux faibles conversions.<sup>188</sup> Au delà de 10-15% de conversion, la croissance des masses molaires n'est en effet plus linéaire. De plus, seul le mécanisme de la CMRP-TD est efficace avec l'acétate de vinyle. En

polymérisation par CMRP-TR, la réaction est totalement inhibée. Cela a été attribuée à la force de la liaison Co-C, qui serait plus élevée que pour les acrylates.<sup>192</sup>

#### b) *Bis(acétylacétonate) de cobalt*

Depuis 2005, la polymérisation par CMRP basée sur l'utilisation de bis(acétylacétonate) de cobalt, ou  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (Figure 16), s'est considérablement développée. En utilisant ce complexe de cobalt, Detrembleur *et al.* ont rapporté le contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle selon un mécanisme de CMRP-TD.<sup>193</sup> Des polymères ayant des masses molaires allant jusqu'à  $10^5$  g/mol et des dispersités comprises entre 1,1 et 1,3 ont été synthétisés avec un mélange de V-70 et de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Contrairement au  $\text{TMP}(\text{Co})$ , le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  permet aussi de polymériser l'acétate de vinyle selon un mécanisme de CMRP-TR en présence d'une base de Lewis (eau, pyridine).<sup>194</sup> L'ajout de ce donneur d'électrons permet en effet de fragiliser la liaison carbone-cobalt en stabilisant le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , favorisant ainsi la libération des radicaux propagateurs. Nous reviendront plus en détails sur les mécanismes impliqués dans le chapitre II de ce manuscrit consacré à la CMRP de l'éthylène.



**Figure 16. Structure du  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .**

Par la suite, la gamme de monomères polymérisables de manière contrôlée avec le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  a été élargie à l'acrylonitrile,<sup>195</sup> la *N*-vinylpyrrolidone,<sup>196, 197</sup> ou encore plus récemment la *N*-vinylcaprolactame<sup>198</sup> et le chlorure de vinyle.<sup>199</sup> Dans chacun des cas, les polymères sont synthétisés avec des dispersités inférieures à 1,4. Les meilleurs résultats ont généralement été obtenus par polymérisation par CMRP-TR grâce à l'utilisation d'oligoradicaux d'acétate de vinyle piégés par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  comme amorceur. Il est important de noter que le processus de synthèse de ces oligoradicaux est très complexe avec des étapes de purification longues et qu'il n'est pas aisé de les manipuler car la liaison Co-C reste très labile. La polymérisation par CMRP par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  est cependant restée longtemps inadaptée à la polymérisation des acrylates car dans ce cas la liaison Co-C est trop faible.<sup>200</sup> Ce n'est que très récemment que la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle a pu être contrôlée à 0 °C en utilisation des oligoradicaux d'acétate de vinyle piégés par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  avec un excès de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  libre.<sup>201</sup> Les polymères présentent dans ces conditions une croissance linéaire des masses molaires (jusqu'à  $10^5$  g/mol) avec des dispersités inférieures à 1,4.

La polymérisation de l'éthylène et plus généralement des oléfines n'a jamais été réalisée par CMRP. Cependant un exemple de copolymérisation contrôlée avec l'acétate de vinyle existe avec le

$\text{Co}(\text{acac})_2$ .<sup>202</sup> A très basse pression ( $P < 3$  bar), l'utilisation d'oligoradicaux d'acétate de vinyle piégés par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  offre un bon contrôle de la copolymérisation. Le copolymère obtenu contient 20 % molaire d'éthylène et présente une masse molaire de 16 000 g/mol avec une dispersité de 1,14.

L'efficacité de la CMRP (notamment avec le complexe  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ) pour le contrôle de la polymérisation de monomère non-activés comme l'acétate de vinyle, et les résultats encourageant obtenus à très basse pression en copolymérisation, nous ont incité à nous intéresser à cette technique pour contrôler la polymérisation de l'éthylène à des pressions modérées ( $< 300$  bar). Cette étude sera abordée dans le chapitre II de ce manuscrit.

### I.4.3.2 Autres complexes métalliques

- **Rhodium**

Le premier exemple de polymérisation par OMRP a été rapporté par Wayland *et al.* en 1992 à partir de porphyrines de rhodium (II).<sup>203</sup> La polymérisation de l'acide acrylique, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle a été rapportée bien que la qualité du contrôle de la réaction soit mauvaise ( $D = 1,75 - 2,25$ ).

- **Molybdène**

Poli *et al.* ont rapporté en 2001 l'utilisation de plusieurs complexes de molybdène capables de contrôler la polymérisation du styrène par un mécanisme de terminaison réversible.<sup>204, 205</sup> Une augmentation linéaire des masses molaires avec la conversion a été observée. Les polystyrènes synthétisés possèdent des masses molaires allant jusqu'à 40 000 g/mol et des dispersités faibles ( $D = 1,3 - 1,7$ ). Parmi les systèmes efficaces, on retrouve un mélange d'AIBN et l'un des complexes de molybdène suivant :  $\text{CpMo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_2$  ;  $\text{CpMo}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$  ;  $\text{CpMo}(\text{dppe})\text{Cl}_2$  ;  $\text{CpMoCl}_2$ .

- **Fer**

L'utilisation de sels de fer en polymérisation par OMRP du styrène a été rapportée par Claverie *et al.*<sup>206</sup> Utilisé en conjonction avec l'AIBN, ce complexe de fer donne une augmentation linéaire des masses molaires mais des dispersités relativement élevées ( $D = 1,4 - 2,0$ ). De plus la conversion ne dépasse pas 40 % à cause de réactions secondaires. L'ajout de sel d'aluminium permet cependant d'augmenter cette valeur à 70 %, mais cela augmente également les dispersités ( $D = 1,5 - 2,4$ ).

Shaver *et al.* ont montré qu'un mélange de diimine de fer et d'AIBN ou de V-70 peut contrôler la polymérisation du styrène si un excès de complexe est utilisé (8 équivalents pour l'AIBN et 2 équivalents pour le V-70).<sup>207</sup> Le mécanisme de polymérisation est alors basé sur une réaction de terminaison réversible. La réaction est très lente (10% de conversion en 48h) mais les dispersités mesurées sont faibles ( $D = 1,3 - 1,4$ ) pour des masses molaires inférieures à 4 000 g/mol.

La polymérisation contrôlée du VAc a également été rapportée par Poli *et al.* avec un mélange de bis(acétylacétonate) de fer et de V-70.<sup>208</sup> Le contrôle de la réaction peut être obtenu par un mécanisme de terminaison réversible ou de transfert dégénératif. Dans les deux cas, les masses molaires évoluent linéairement et peuvent atteindre 150 000 g/mol, tandis que les dispersités restent faibles ( $\bar{D} = 1,30 - 1,35$ ).

- **Titane**

En 2004, Asandei *et al.* ont rapporté l'utilisation d'un mélange de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Zn}/\text{époxyde}$  pour contrôler la polymérisation du styrène.<sup>209, 210</sup> Le zinc est utilisé pour réduire le métallocène de titane, qui réagit ensuite sur l'époxyde pour former une espèce  $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR})^\bullet$  capable d'amorcer la polymérisation du styrène. Avec ce système, le contrôle est assuré par une réaction de terminaison réversible. Les masses molaires augmentent linéairement avec la conversion (jusqu'à 30 000 g/mol) et les dispersités sont comprises entre 1,2 et 1,4.

- **Vanadium**

Il a été montré récemment par Shaver *et al.* que le  $[\text{BIMPY}]\text{VCl}_3$  pouvait contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle lorsque la polymérisation est amorcée pour l'AIBN selon un mécanisme de terminaison réversible.<sup>211</sup> Des polymères de 36 000 g/mol ( $\bar{D} = 1,2 - 1,6$ ) ont été synthétisés.

- **Tellure**

En 2002, Yamago *et al.* ont rapporté l'utilisation de complexe de tellure pour la polymérisation du styrène.<sup>212</sup> Les complexes  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{-TeMe}$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{-TeMe}$  sont utilisés à la fois comme amorceurs radicalaires, grâce à la rupture homolytique de la liaison carbone-tellure, et comme agents de contrôle. Le mécanisme de polymérisation est basé sur une réaction de terminaison réversible. Une augmentation linéaire des masses molaires a été observée. Des polymères ayant jusqu'à 63 000 g/mol avec des dispersités inférieures à 1,3 ont ainsi été synthétisés.

Récemment, Yamago *et al.* ont rapporté le contrôle de la copolymérisation du 1-octène et du (méth)acrylate de méthyle.<sup>213</sup> Des copolymères contenant jusqu'à 35% molaire d'octène ont été produits avec des masses molaires pouvant aller jusqu'à 9 000 g/mol et avec des dispersités inférieures à 1,5.

- **Autres métaux**

D'autres métaux comme l'osmium,<sup>214</sup> le palladium,<sup>215</sup> le nickel,<sup>39</sup> le chrome<sup>216</sup> ne sont pas mentionnés ici car leur performances en polymérisations par OMRP sont limitées (polymérisation extrêmement lente, stagnation des masses molaires au-delà d'une certaine conversion, distributions de masses molaires larges, etc.).

## I.4.4 Conclusion

Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée permettent aujourd'hui d'atteindre une très bonne maîtrise de la structure des polymères pour la vaste majorité des monomères vinyliques. Elles offrent la possibilité de contrôler les masses molaires des polymères, les fonctions aux extrémités des chaînes ou encore la synthèse de copolymères à la microstructure complexe. Cependant, contrairement à la polymérisation par coordination/insertion, la PRC ne permet pas de maîtriser la tacticité des polymères ou le type d'enchaînement des monomères (tête-tête, tête-queue, queue-queue). Néanmoins, la polymérisation radicalaire étant la seule voie de synthèse applicable efficacement à l'éthylène et aux monomères vinyliques polaires, nous avons choisi de travailler sur la PRC pour produire des architectures macromoléculaires à base de PE.

Parmi les techniques de PRC existantes, nous avons choisi de nous concentrer sur celles qui sont le plus efficace pour la polymérisation des monomères polaires non activés, comme l'acétate de vinyle. Nous avons donc sélectionné la polymérisation par CMRP et par RAFT car cela permet d'étudier les mécanismes de transfert dégénératif et de terminaison réversible. Ces travaux réalisés avec ces deux techniques seront décrits respectivement dans les chapitre II et III. Nous avons également considéré la polymérisation par NMP et ESCP, bien que la polymérisation par NMP apparaisse comme difficile. Celles-ci seront détaillées dans le chapitre IV.

## I.5 Références bibliographiques

1. IHS *Global Polyolefins Outlook*; 2012.
2. v. Pechmann, H. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, 31, (3), 2640-2646.
3. Fawcett, E. W.; Gibson, R. O.; Perrin, M. W. US 2153553, 1937.
4. Hogan, J. P.; Banks, R. L. US 2825721, 1958.
5. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angewandte Chemie* **1955**, 67, (19-20), 541-547.
6. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, (6), 1708-1710.
7. Peacock, A. J., *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. Marcel Dekker: New York, 2000.
8. Kesti, M. R.; Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (24), 9679-9680.
9. Aaltonen, P.; Løefgren, B. *Macromolecules* **1995**, 28, (15), 5353-5357.
10. Aaltonen, P.; Fink, G.; Løefgren, B.; Seppälä, J. *Macromolecules* **1996**, 29, (16), 5255-5260.
11. Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (4), 1479-1494.

12. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J. *Chemical Communications* **1998**, 0, (7), 849-850.
13. Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (16), 4049-4050.
14. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; Tellmann, K. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 0, (6), 1159-1171.
15. Bauers, F. M.; Mecking, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (16), 3020-3022.
16. Soula, R.; Novat, C.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, 34, (7), 2022-2026.
17. Soula, R.; Saillard, B.; Spitz, R.; Claverie, J.; Llauro, M. F.; Monnet, C. *Macromolecules* **2002**, 35, (5), 1513-1523.
18. Göttker-Schnetmann, I.; Korthals, B.; Mecking, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (24), 7708-7709.
19. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (23), 6414-6415.
20. Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, 17, (15), 3149-3151.
21. Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, 17, (6), 466-467.
22. Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chemical Communications* **2002**, 0, (7), 744-745.
23. Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitz, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1987**, 25, (7), 1989-2003.
24. Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; He, M.; Kindermann, M. K.; Keim, W.; Fink, G. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9, (24), 6093-6107.
25. Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (39), 14088-14100.
26. Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, (20), 2033-2038.
27. Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46, (7), 1438-1449.
28. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (1), 267-268.
29. Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (5), 888-899.
30. Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chemical Reviews* **2009**, 109, (11), 5215-5244.
31. Popeney, C. S.; Camacho, D. H.; Guan, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (33), 10062-10063.
32. McLain, S. J.; Sweetman, K. J.; Johnson, L. K.; McCord, E. *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2002**, 86, 320.
33. Johnson, L.; Bennett, A.; Dobbs, K.; Hauptman, E.; Ionkin, A.; Ittel, S.; McCord, E.; McLain, S.; Radzewich, C.; Yin, Z.; Wang, L.; Wang, Y.; Brookhart, E. *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2002**, 86, 319.



34. Luo, S.; Jordan, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (37), 12072-12073.
35. Carlini, C.; De Luise, V.; Martinelli, M.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (1), 620-633.
36. Li, X.-F.; Li, Y.-G.; Li, Y.-S.; Chen, Y.-X.; Hu, N.-H. *Organometallics* **2005**, 24, (10), 2502-2510.
37. Carlini, C.; Martinelli, M.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, 203, (10-11), 1606-1613.
38. He, X.; Wu, Q. *Applied Organometallic Chemistry* **2006**, 20, (4), 264-271.
39. Leblanc, A.; Grau, E.; Broyer, J. P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Macromolecules* **2011**, 44, (9), 3293-3301.
40. Brasse, M.; Càmpora, J.; Palma, P.; Alvarez, E.; Cruz, V.; Ramos, J.; Reyes, M. L. *Organometallics* **2008**, 27, (18), 4711-4723.
41. Rodriguez, B. A.; Delferro, M.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (16), 5902-5919.
42. Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Hwang, S.; Grubbs, R. H.; Roberts, W. P.; Litzau, J. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (16), 2842-2854.
43. Wang, L.; Hauptman, E.; Johnson, L. K.; Marshall, W. J.; McCord, E. F.; Wang, Y.; Ittel, S. D.; Radzewich, C. E.; Kunitsky, K.; Ionkin, A. S. *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2002**, 86, 322.
44. Gibson, V. C.; Tomov, A. *Chemical Communications* **2001**, 0, (19), 1964-1965.
45. Friedberger, T.; Wucher, P.; Mecking, S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, (2), 1010-1018.
46. Guironnet, D.; Roesle, P.; Rünzi, T.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (2), 422-423.
47. Kochi, T.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *Dalton Transactions* **2006**, (1), 25-27.
48. Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (41), 14606-14607.
49. Anselment, T. M. J.; Anderson, C. E.; Rieger, B.; Boeddinghaus, M. B.; Fassler, T. F. *Dalton Transactions* **2011**, 40, (33), 8304-8313.
50. Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (29), 8948-8949.
51. Leicht, H.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, (14), 3963-3966.
52. Shen, Z.; Jordan, R. F. *Macromolecules* **2010**, 43, (21), 8706-8708.
53. Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (29), 8946-8947.
54. Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2309-2310.
55. Ehrlich, P.; Mortimer, G. A. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung Advances in Polymer Science* **1970**, 7, (3), 386-448.
56. Symcox, R. O.; Ehrlich, P. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, (4), 531-536.
57. Fawcett, E. W.; Gibson, R. O.; Perrin, M. W. Polymerization of olefins. US 2153553, 1939.

58. Roedel, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, (24), 6110-6112.
59. Walling, C.; Padwa, A. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, (9), 2207-2208.
60. Boyle, D. A.; Simpson, W.; Waldron, J. D. *Polymer* **1961**, 2, (0), 335-340.
61. Woodbrey, J. C.; Ehrlich, P. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, (11), 1580-1584.
62. Mortimer, G. A.; Hamner, W. F. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, 2, (3), 1301-1309.
63. Machi, S.; Tamura, T.; Hagiwara, M.; Gotoda, M.; Kagiya, T. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, 4, (2), 283-291.
64. Hines, R. A.; Bryant, W. M. D.; Larchar, A. W.; Pease, D. C. *Industrial & Engineering Chemistry* **1957**, 49, (7), 1071-1074.
65. Jaacks, V.; Mayo, F. R. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, (15), 3371-3379.
66. Reaid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E., *The properties of gases and liquids*. 1987.
67. Machi, S.; Hagiwara, M.; Gotoda, M.; Kagiya, T. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1965**, 3, (8PA), 2931-&.
68. Machi, S.; Hagiwara, M.; Gotoda, M.; Kagiya, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1966**, 39, (4), 675-&.
69. Machi, S.; Sakai, T.; Tamura, T.; Gotoda, M.; Kagiya, T. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1965**, 3, (9PB), 709-&.
70. Saito, K.; Saegusa, T. *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, 117, (1), 86-93.
71. Yatsu, T.; Ohno, T.; Maki, H.; Fujii, H. *Macromolecules* **1977**, 10, (2), 243-248.
72. Vyakaranam, K.; Körbe, S.; Michl, J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (17), 5680-5686.
73. Vladimir, F. G.; Khomikovskii, P. M. *Russian Chemical Reviews* **1979**, 48, (11), 1040.
74. Shostenko, A. G.; Myshkin, V. E. *Doklady Akademii Nauk Sssr* **1979**, 246, (6), 1429-1431.
75. Grau, E.; Broyer, J. P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Macromolecules* **2009**, 42, (19), 7279-7281.
76. Grau, E. Polymerization of ethylene: from free radical polymerization to hybrid radical/catalytic polymerization. Université Claude Bernard - Lyon 1, Villeurbanne, 2010.
77. Grau, E.; Broyer, J. P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (10), 2328-2333.
78. Nagel, M.; Poli, D.; Sen, A. *Macromolecules* **2005**, 38, (17), 7262-7265.
79. Luo, R.; Sen, A. *Macromolecules* **2006**, 39, (23), 7798-7800.
80. Franssen, N. M. G.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, (13), 5809-5832.
81. Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (13), 2705-2718.
82. Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science* **2000**, 287, (5452), 460-462.
83. Navarro, C.; Leblanc, A.; Monteil, V.; Spitz, R.; Boisson, C.; Broyer, J. P. Catalysts for manufacture of copolymers with blocks based on polar and nonpolar olefins. WO 2010/049633, 2010.



84. Leblanc, A.; Broyer, J. P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Pure and Applied Chemistry* **2012**, 84, (10), 2113-2120.
85. Monteil, V.; Boisson, C.; Spitz, R.; Grau, E.; Broyer, J. P. Method for synthesizing block copolymers including polar and non-polar vinyl monomers. WO 2013083783, 2013.
86. Li, T.; Wang, W. J.; Liu, R.; Liang, W. H.; Zhao, G. F.; Li, Z.; Wu, Q.; Zhu, F. M. *Macromolecules* **2009**, 42, (11), 3804-3810.
87. Mazzolini, J.; Boyron, O.; Monteil, V.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Sanders, G. C.; Heuts, J. P. A.; Duchateau, R.; Gigmes, D.; Bertin, D. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, (9), 2383-2392.
88. Espinosa, E.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Tripathy, R.; Faust, R.; Soulé-Ziakovic, C. *Macromolecules* **2013**, 46, (9), 3417-3424.
89. Dong, J. Y.; Chung, T. C. *Macromolecules* **2002**, 35, (5), 1622-1631.
90. Han, C. J.; Lee, M. S.; Byun, D.-J.; Kim, S. Y. *Macromolecules* **2002**, 35, (24), 8923-8925.
91. Marvel, C. S.; Chambers, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, (3), 993-998.
92. Marvel, C. S.; Caesar, P. D. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, (3), 1097-1099.
93. Mazzolini, J.; Boyron, O.; Monteil, V.; Gigmes, D.; Bertin, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Macromolecules* **2011**, 44, (9), 3381-3387.
94. Xu, G.; Chung, T. C. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (28), 6763-6764.
95. Lu, Y.; Hu, Y.; Wang, Z. M.; Manias, E.; Chung, T. C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (20), 3416-3425.
96. Chung, T. C.; Lu, H. L.; Li, C. L. *Macromolecules* **1994**, 27, (26), 7533-7537.
97. Mazzolini, J. R. M.; Mokthari, I.; Briquel, R. M.; Boyron, O.; Delolme, F. D. R.; Monteil, V.; Bertin, D.; Gigmes, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (18), 7495-7503.
98. Bogaert, S.; Chenal, T.; Mortreux, A.; Carpentier, J. F. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2002**, 190, (1-2), 207-214.
99. Lefay, C.; Glé, D.; Rollet, M.; Mazzolini, J.; Bertin, D.; Viel, S.; Schmid, C.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Gigmes, D.; Barner-Kowollik, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, (3), 803-813.
100. Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. *Macromolecules* **2004**, 37, (10), 3540-3542.
101. Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, (3), 173-181.
102. Inoue, Y.; Matyjaszewski, K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, (3), 496-504.
103. Tanaka, K.; Furo, M.; Ihara, E.; Yasuda, H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, (9), 1382-1390.
104. Chung, T. C.; Lu, H. L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, (6), 1017-1029.
105. Chung, T. C.; Lu, H. L.; Ding, R. D. *Macromolecules* **1997**, 30, (5), 1272-1278.
106. Chung, T. C.; Dong, J. Y. *Macromolecules* **2002**, 35, (8), 2868-2870.
107. Dong, J. Y.; Hong, H.; Chung, T. C.; Wang, H. C.; Datta, S. *Macromolecules* **2003**, 36, (16), 6000-6009.

108. Chung, T. C.; Janvikul, W.; Bernard, R.; Jiang, G. J. *Macromolecules* **1994**, 27, (1), 26-31.
109. Chung, T. C.; Lu, H. L.; Li, C. L. *Polymer International* **1995**, 37, (3), 197-205.
110. Chung, T. C.; Janvikul, W. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 581, (1-2), 176-187.
111. Inoue, Y.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2004**, 37, (10), 3651-3658.
112. Imuta, J.-i.; Kashiwa, N.; Toda, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (7), 1176-1177.
113. Kaneyoshi, H.; Inoue, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5425-5435.
114. Leitgeb, A.; Wappel, J.; Slugovc, C. *Polymer* **2010**, 51, (14), 2927-2946.
115. Oppen, K. L.; Wagener, K. B. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, (4), 821-831.
116. Kobayashi, S.; Pitet, L. M.; Hillmyer, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (15), 5794-5797.
117. Smith, J. A.; Brzezinska, K. R.; Valenti, D. J.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2000**, 33, (10), 3781-3794.
118. Sworen, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2007**, 40, (13), 4414-4423.
119. Hillmyer, M. A.; Laredo, W. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, 28, (18), 6311-6316.
120. Ortmann, P.; Trzaskowski, J.; Krumova, M.; Mecking, S. *ACS Macro Letters* **2013**, 2, (2), 125-127.
121. Baughman, T. W.; Chan, C. D.; Winey, K. I.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2007**, 40, (18), 6564-6571.
122. Zhang, J.; Matta, M. E.; Martinez, H.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2013**, 46, (7), 2535-2543.
123. Pitet, L. M.; Zhang, J.; Hillmyer, M. A. *Dalton Transactions* **2013**, 42, (25), 9079-9088.
124. Watson, M. D.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2000**, 33, (15), 5411-5417.
125. Valenti, D. J.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1998**, 31, (9), 2764-2773.
126. Scherman, O. A.; Walker, R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2005**, 38, (22), 9009-9014.
127. Baughman, T. W.; van der Aa, E.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2006**, 39, (20), 7015-7021.
128. Leonard, J. K.; Wei, Y.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2012**, 45, (2), 671-680.
129. Boz, E.; Nemeth, A. J.; Wagener, K. B.; Jeon, K.; Smith, R.; Nazirov, F.; Bockstaller, M. R.; Alamo, R. G. *Macromolecules* **2008**, 41, (5), 1647-1653.
130. Mahanthappa, M. K.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, 38, (19), 7890-7894.
131. Banik, S. M.; Monnot, B. L.; Weber, R. L.; Mahanthappa, M. K. *Macromolecules* **2011**, 44, (18), 7141-7148.
132. Myers, S. B.; Register, R. A. *Macromolecules* **2008**, 41, (14), 5283-5288.
133. Xu, Y.; Thurber, C. M.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2012**, 45, (24), 9604-9610.
134. Bartels, C. R.; Crist, B.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1984**, 17, (12), 2702-2708.
135. Borkar, S.; Sen, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (17), 3728-3736.

136. Venkatesh, R.; Staal, B. B. P.; Klumperman, B. *Chemical Communications* **2004**, (13), 1554-1555.
137. Venkatesh, R.; Harrison, S.; Haddleton, D. M.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2004**, 37, (12), 4406-4416.
138. Liu, S. S.; Sen, A. M. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, 42, (24), 6175-6192.
139. Fischer, H. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, (14), 3925-3927.
140. Fischer, H. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3581-3610.
141. Nicolas, J.; Guillauneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, (1), 63-235.
142. Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. Free radical polymerization and the produced polymers. US 4581429, 1986.
143. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, 26, (11), 2987-2988.
144. Zaremski, M. Y.; Reznichenko, A. L.; Grinevich, Y. V.; Garina, E. S.; Lachinov, M. B.; Golubev, V. B. *Polymer Science Series A* **2005**, 47, (6), 536-545.
145. Yoshida, E. *Colloid and Polymer Science* **2010**, 288, (1), 73-78.
146. Gaudel-Siri, A.; Siri, D.; Tordo, P. *Chemphyschem* **2006**, 7, (2), 430-438.
147. Gigmes, D.; Gaudel-Siri, A.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P.; Astolfi, P.; Greci, L.; Rizzoli, C. *Helvetica Chimica Acta* **2006**, 89, (10), 2312-2326.
148. Gu, B.; Liu, S.; Leber, J. D.; Sen, A. *Macromolecules* **2004**, 37, (14), 5142-5144.
149. Wong, E. H. H.; Altintas, O.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. *Chemical Communications* **2011**, 47, (19), 5491-5493.
150. Wong, E. H. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (21), 7273-+.
151. Nesvadba, P.; Kramer, A.; Steinmann, A.; Stauffer, W. Polymerizable compositions containing alkoxyamine initiators derived from nitroso- or nitron compounds. WO 99/03894, 1999.
152. Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Koulic, C.; Claes, M.; Hoebeke, M.; Jerome, R. *Macromolecules* **2002**, 35, (19), 7214-7223.
153. Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4015-4039.
154. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, (5), 1721-1723.
155. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (20), 5614-5615.
156. Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, (1), 39-45.
157. Mueller, L.; Jakubowski, W.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, (18), 6464-6472.
158. Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 1789-1791.
159. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (9), 2921-2990.
160. Tang, H.; Radosz, M.; Shen, Y. *AIChE Journal* **2009**, 55, (3), 737-746.
161. Wakioka, M.; Baek, K.-Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2002**, 35, (2), 330-333.

162. Asandei, A. D.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, (19), 3392-3418.
163. Venkatesh, R.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2004**, 37, (4), 1226-1233.
164. Tanaka, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, (15), 5255-5260.
165. Gillies, M. B.; Matyjaszewski, K.; Norrby, P.-O.; Pintauer, T.; Poli, R.; Richard, P. *Macromolecules* **2003**, 36, (22), 8551-8559.
166. Lin, C. Y.; Marque, S. R. A.; Matyjaszewski, K.; Coote, M. L. *Macromolecules* **2011**, 44, (19), 7568-7583.
167. David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chemical Reviews* **2006**, 106, (9), 3936-3962.
168. Tatemoto, M.; Yutani, Y.; Fujiwara, K. European Patent 272698, 1988.
169. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1995**, 8, (4), 306-315.
170. Gaynor, S. G.; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, (24), 8051-8056.
171. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J.-S. *Macromolecules* **1995**, 28, (6), 2093-2095.
172. Iovu, M. C.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, (25), 9346-9354.
173. Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Polymerization with living characteristics. WO 98/01478 1998.
174. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, 31, (16), 5559-5562.
175. Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation. WO9858974, 1998.
176. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2012**, 65, (8), 985-1076.
177. Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (20), 6914-6915.
178. Stenzel, M. H.; Cummins, L.; Roberts, G. E.; Davis, T. P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (9), 1160-1168.
179. Busch, M.; Roth, M.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Australian Journal of Chemistry* **2007**, 60, (10), 788-793.
180. Liu, S.; Gu, B.; Rowlands, H. A.; Sen, A. *Macromolecules* **2004**, 37, (21), 7924-7929.
181. Allan, L. E. N.; Perry, M. R.; Shaver, M. P. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, (1), 127-156.
182. Hurtgen, M.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Debuigne, A. *Polymer Reviews* **2011**, 51, (2), 188-213.
183. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, (17), 7943-7944.
184. Arvanitopoulos, L. D.; Gruel, M. P.; Harwood, H. J. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1994**, 35, (2), 549-550.
185. Lu, Z.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **2004**, 37, (8), 2686-2687.
186. Wayland, B. B.; Peng, C.-H.; Fu, X.; Lu, Z.; Fryd, M. *Macromolecules* **2006**, 39, (24), 8219-8222.

187. Wayland, B. B.; Basicakes, L.; Mukerjee, S.; Wei, M.; Fryd, M. *Macromolecules* **1997**, 30, (26), 8109-8112.
188. Peng, C.-H.; Scricco, J.; Li, S.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2368-2373.
189. Gridnev, A. A.; Ittel, S. D. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3611-3660.
190. Peng, C.-H.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **2007**, 40, (19), 6814-6819.
191. Zhao, Y.; Dong, H.; Li, Y.; Fu, X. *Chemical Communications* **2012**, 48, (29), 3506-3508.
192. Peng, C.-H.; Li, S.; Wayland, B. B. *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (11), 5039-5046.
193. Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jérôme, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (7), 1101-1104.
194. Maria, S.; Kaneyoshi, H.; Matyjaszewski, K.; Poli, R. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, (9), 2480-2492.
195. Debuigne, A.; Michaux, C.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, (25), 7623-7637.
196. Debuigne, A.; Willet, N.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7111-7118.
197. Debuigne, A.; Schoumacher, M.; Willet, N.; Riva, R.; Zhu, X.; Rutten, S.; Jerome, C.; Detrembleur, C. *Chemical Communications* **2011**, 47, (47), 12703-12705.
198. Hurtgen, M.; Liu, J.; Debuigne, A.; Jerome, C.; Detrembleur, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, (2), 400-408.
199. Piette, Y.; Debuigne, A.; Jérôme, C.; Bodart, V.; Poli, R.; Detrembleur, C. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, (10), 2880-2891.
200. Kaneyoshi, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, 38, (20), 8163-8169.
201. Hurtgen, M.; Debuigne, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (2), 886-894.
202. Bryaskova, R.; Willet, N.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (12), 2532-2542.
203. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Fryd, M. *Organometallics* **1992**, 11, (11), 3534-3542.
204. Stoffelbach, F. o.; Poli, R.; Richard, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 663, (1-2), 269-276.
205. Le Grogne, E.; Claverie, R.; Poli, R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (39), 9513-9524.
206. Claverie, J. P. *Res. Discl.* **1998**, 416, (Dec.), P1595-P1604.
207. Shaver, M. P.; Allan, L. E. N.; Gibson, V. C. *Organometallics* **2007**, 26, (19), 4725-4730.
208. Xue, Z.; Poli, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, (16), 3494-3504.
209. Asandei, A. D.; Moran, I. W. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, 44, (3), 1060-1070.
210. Asandei, A. D.; Moran, I. W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (49), 15932-15933.
211. Allan, L. E. N.; Cross, E. D.; Francis-Pranger, T. W.; Hanhan, M. E.; Jones, M. R.; Pearson, J. K.; Perry, M. R.; Storr, T.; Shaver, M. P. *Macromolecules* **2011**, 44, (11), 4072-4081.

- 212. Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.-i. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (12), 2874-2875.
- 213. Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2012**, 45, (22), 8998-9003.
- 214. Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, 38, (23), 9402-9404.
- 215. Elia, C.; Elyashiv-Barad, S.; Sen, A.; Lopez-Fernandez, R.; Albeniz, A. C.; Espinet, P. *Organometallics* **2002**, 21, (20), 4249-4256.
- 216. Champouret, Y.; Baisch, U.; Poli, R.; Tang, L.; Conway, J. L.; Smith, K. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, (32), 6069-6072.





**Chapitre II :**  
**Polymérisation radicalaire**  
**contrôlée de l'éthylène**  
**par CMRP**





# Chapitre II : Polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par CMRP

---

<b>II.1</b>	<b>Polymérisation par CMRP des monomères non-activés</b>	<b>II-98</b>
<b>II.2</b>	<b>Polymérisation par CMRP de l'éthylène .....</b>	<b>II-102</b>
II.2.1	Avec un mélange V-70/Co(acac) <sub>2</sub> .....	II-102
II.2.2	Avec un mélange AIBN/Co(acac) <sub>2</sub> .....	II-106
II.2.3	Variation des paramètres.....	II-111
II.2.3.1	Polymérisation de l'éthylène avec Co(acac) <sub>2</sub> .....	II-111
II.2.3.2	Base de Lewis.....	II-111
II.2.3.3	Concentration en Co(acac) <sub>2</sub> .....	II-114
II.2.3.4	Pression.....	II-117
II.2.3.5	Température.....	II-119
II.2.3.6	Conclusion .....	II-121
II.2.4	Avec un Alkyl-Co(acac) <sub>2</sub> .....	II-122
II.2.5	Copolymérisation statistique de l'éthylène et de l'acétate de vinyle	II-126
<b>II.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>II-129</b>
<b>II.4</b>	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>II-130</b>

Dans ce chapitre, nous allons aborder la polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (polymérisation par CMRP). Dans un premier temps, les différents mécanismes de polymérisation par CMRP de l'acétate de vinyle (VAc) seront décrits, avec notamment l'effet des bases de Lewis sur la réaction. Nous nous intéresserons ensuite à l'application de la CMRP à la polymérisation de l'éthylène. Les différences observées par rapport à la polymérisation du VAc seront discutées ainsi que l'influence des différents paramètres sur la réaction. A partir des résultats, un mécanisme de polymérisation, spécifique à l'éthylène, sera présenté.

## II.1 Polymérisation par CMRP des monomères non-activés

La polymérisation contrôlée par les complexes de cobalt (CMRP, ou *Cobalt Mediated Radical Polymerization* en anglais) est basée principalement sur l'utilisation du tétramésitylporphyrinato de cobalt,<sup>1, 2</sup> ou  $(\text{TMP})\text{Co}$ , et du bis(acétylacétonate) de cobalt,<sup>3</sup> ou  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (Figure 1). Ces complexes jouent alors le rôle d'agent de contrôle. Ils permettent de s'affranchir d'une grande partie des réactions de terminaison, donnant ainsi un caractère pseudo-vivant à la polymérisation. Avec cette technique, deux mécanismes de polymérisation sont possibles comme cela a été précisé dans le Chapitre I : par terminaison réversible<sup>1, 4</sup> (CMRP-TR) et par transfert dégénératif<sup>2, 4</sup> (CMRP-TD) (Schéma 1). Le mécanisme de polymérisation par CMRP est fixé par les conditions de réaction. Si la quantité de radicaux, générés par la décomposition de l'amorceur, dépasse la quantité de complexes de cobalt, la réaction est alors une CMRP-TD. Dans le cas contraire, c'est une CMRP-TR (voir Chapitre I pour plus de détails).

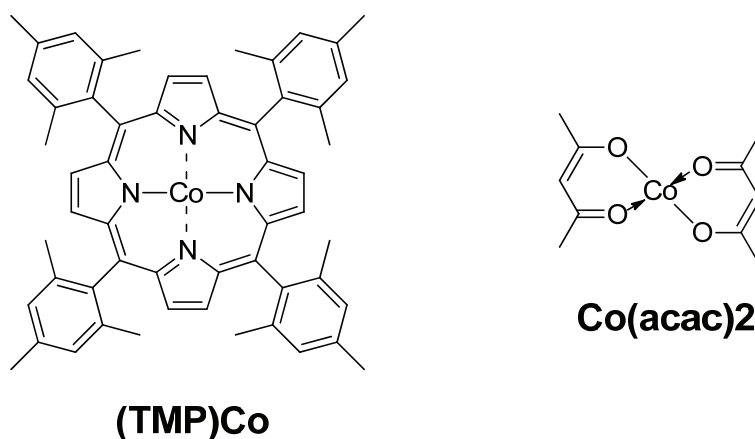
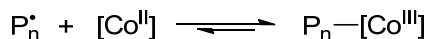
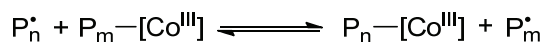


Figure 1. Structures des complexes de cobalt utilisés couramment en polymérisation par CMRP.

### Terminaison réversible CMRP-TR

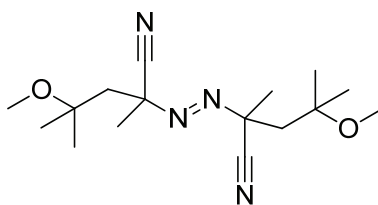


### Transfert dégénératif CMRP-TD



**Schéma 1. Mécanismes généraux de polymérisation par CMRP.**  
 $P_n^\bullet$  et  $P_m^\bullet$  = radicaux propagateurs ;  $[Co] = (TMP)Co$  ou  $Co(acac)_2$ .

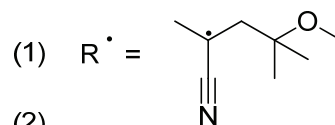
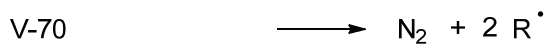
La première polymérisation contrôlée des monomères non-activés a été rapportée en 2005 par Detrembleur *et al.* avec la polymérisation de l'acétate de vinyle (VAc) grâce à l'utilisation d'un mélange de 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) (V-70, Figure 2) à 30 °C.<sup>3</sup> La réaction présente les caractéristiques d'une polymérisation pseudo-vivante : une augmentation linéaire des masses molaires moyenne en nombre ( $M_n$ ) avec la conversion jusqu'à 100 000 g/mol, des dispersités ( $D = M_w / M_n$ ) comprises entre 1,1 et 1,33, la possibilité d'étendre les chaînes de polymères au cours d'une seconde étape. Malgré une concentration en V-70 supérieure à celle du  $Co(acac)_2$ , une chaîne de poly(acétate de vinyle) (PVAc) est produite par centre métallique et toutes les chaînes sont terminées à leur extrémité  $\omega$  par un groupement  $Co(acac)_2$ .



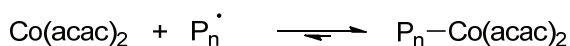
**Figure 2. Structure du V-70.**

Contrairement à ce qui est alors proposé, le mécanisme de polymérisation est basé sur une réaction de transfert dégénératif (Schéma 2).<sup>4</sup> Le début de la réaction est caractérisé par une période d'inhibition qui correspond au temps nécessaire pour transformer l'intégralité des  $Co(acac)_2$  en  $P-Co(acac)_2$ . Cette inhibition est en réalité une phase pendant laquelle la polymérisation a lieu selon un mécanisme de terminaison réversible. Cependant l'équilibre de la réaction 3 est fortement déplacé vers le piégeage des radicaux propagateurs, car cette réaction stabilise le  $Co(acac)_2$  notamment par la formation d'un chélate (Figure 3).<sup>5</sup> La concentration en radicaux propagateurs et, par conséquent, la vitesse de polymérisation sont très fortement réduites. Dans les conditions de polymérisation rapportées dans la littérature la période d'inhibition serait d'au moins une dizaine d'heures et varierait très fortement d'une polymérisation à une autre. La durée et l'inconstance de cette période d'inhibition sont surprenantes car à 30 °C, le temps de demi-vie du V-70 est de 10h. Au vu des ratios V-70/ $Co(acac)_2$  utilisés (3/1 et 6/1), l'alkylation du  $Co(acac)_2$  ne devrait pas durer plus de 10h, même en prenant en compte le facteur d'efficacité du V-70 qui est de 0,6.<sup>4</sup> Cependant cela n'a, à notre connaissance, jamais été expliqué.

## Période d'inhibition

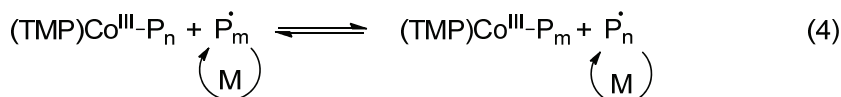


(2)



(3)

## Transfert dégénératif



(4)

## Terminaison



(5)

Schéma 2. Mécanisme de Polymérisation par CMRP-TD avec un mélange de V-70 et de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .

La fin de la période d'inhibition est caractérisée par une augmentation brutale de la vitesse de polymérisation. Celle-ci devient en effet équivalente à celle observée en polymérisation radicalaire conventionnelle, c'est-à-dire sans complexe de cobalt, (FRP ou *Free Radical polymerization* en anglais), avec la même concentration en radicaux libres.<sup>6</sup> Cette vitesse de polymérisation est maintenue tant que l'amorceur fournit suffisamment de radicaux pour compenser les pertes induites par les réactions de terminaison irréversibles (réaction 5). Quand la quantité d'amorceur est épuisée, la vitesse de polymérisation diminue progressivement avec le passage d'un mécanisme CMRP-TD à un mécanisme CMRP-TR.

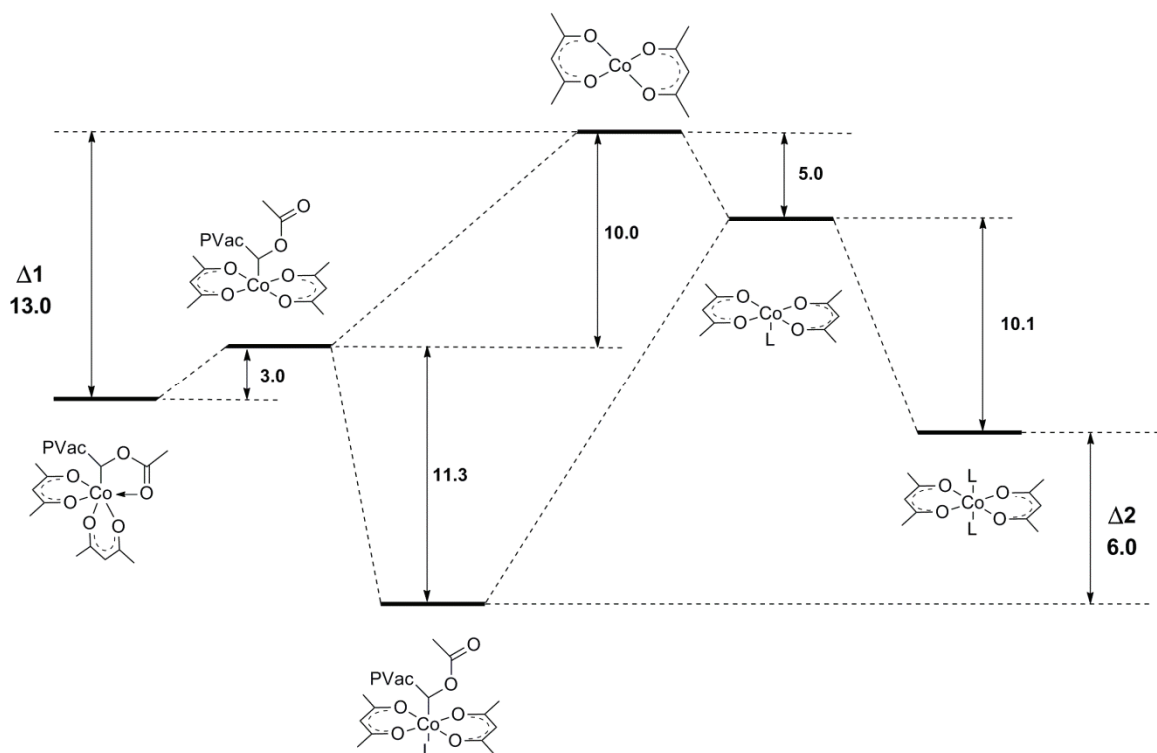


Figure 3. Diagramme énergétique pour la stabilisation du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  par une base de Lewis ( $\text{L} = \text{eau}$ ).

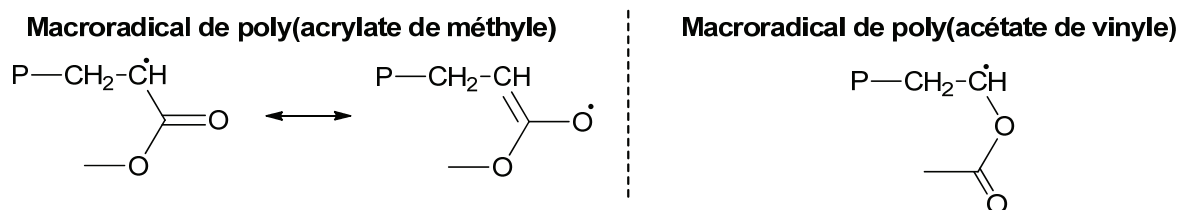
Poli *et al.* ont montré que l'ajout de certaines bases de Lewis, comme l'eau ou la pyridine, permet d'améliorer l'efficacité de la polymérisation par CMRP-TR en déstabilisant la liaison cobalt-carbone (Co-C) (Figure 3).<sup>4, 7</sup> La coordination d'une base de Lewis sur le PVAc-Co(acac)<sub>2</sub> et le Co(acac)<sub>2</sub> libre stabilise les deux espèces. Les bases de Lewis apportant une plus grande stabilisation au Co(acac)<sub>2</sub> que le chélate formé avec la chaîne de PVAc ( $\Delta 2 < \Delta 1$ ), l'équilibre de la réaction **3** est alors déplacé vers la libération des radicaux propagateurs. La vitesse de polymérisation est alors accélérée sans que la qualité du contrôle ne soit affectée, ce qui rend la CMRP-TR viable.

Cette découverte a notamment permis d'utiliser des oligomère de VAc terminés par une extrémité Co(acac)<sub>2</sub> (R<sub>PVAc</sub>-Co(acac)<sub>2</sub>) comme amorceur radicalaire et agent de contrôle en polymérisation par CMRP-TR. L'utilisation de ce complexe de cobalt pré-alkylé semble offrir un meilleur contrôle de la polymérisation de certains monomères comme l'acrylonitrile<sup>8</sup> ou la *N*-vinylpyrrolidone.<sup>9</sup> Cela semble également vrai pour la copolymérisation du VAc et de l'éthylène à très basse pression (< 3 bar).<sup>10</sup> La polymérisation par CMRP-TD avec un mélange V-70/Co(acac)<sub>2</sub> conduit à la formation d'un copolymère dont la dispersité est de 2,4 alors que la même réaction amorcée par le R<sub>PVAc</sub>-Co(acac)<sub>2</sub> produit un copolymère avec une dispersité de 1,14. Cette technique présente cependant un inconvénient non négligeable. La synthèse du R<sub>PVAc</sub>-Co(acac)<sub>2</sub> est loin d'être triviale, avec des techniques de séparation complexes et des rendements très faibles. L'expertise du laboratoire belge, qui l'a mise au point, est indispensable pour pouvoir utiliser le R<sub>PVAc</sub>-Co(acac)<sub>2</sub> en polymérisation. Il est intéressant de noter qu'en présence d'une base de Lewis, le mécanisme de polymérisation par CMRP-TD est impossible. La sixième position de coordination est en effet occupée par la base de Lewis alors que celle-ci est nécessaire pour permettre l'approche du radical propagateur.

La polymérisation contrôlée de l'acétate de vinyle a également été obtenue à partir d'un mélange de (TMP)Co et de V-70 à 60 °C par Wayland *et al.*<sup>6</sup> Le mécanisme de contrôle de la polymérisation est basé sur une réaction de transfert dégénératif. En effet, avec le (TMP)Co, la liaison Co-C est trop forte pour autoriser une polymérisation par CMRP-TR.<sup>11</sup> Cependant, l'efficacité du contrôle est moins bon qu'avec le Co(acac)<sub>2</sub>. Au-delà de 10 à 15% de conversion, l'augmentation des masses molaires n'est plus linéaire avec la conversion. En se limitant aux faibles conversions, des PVAc de 60 000 g/mol et de dispersité inférieure à 1,3 ont néanmoins été synthétisés.

Un des facteurs clé de la qualité du contrôle de la polymérisation en CMRP est la stabilité de la liaison Co-C. Le (TMP)Co, par exemple, contrôle efficacement la polymérisation des acrylates, mais présente une efficacité plus limitée pour celle du VAc, car pour ce monomère, la liaison Co-C est trop forte. Cela s'explique par la stabilité des radicaux libérés par la rupture de la liaison. Les radicaux propagateurs en polymérisation des acrylates sont stabilisés par délocalisation du radical sur la fonction ester, alors que cela est impossible pour le VAc (Figure 4). La libération des radicaux est donc thermodynamiquement plus favorable dans le cas des acrylates. La force de la liaison Co-C est également impactée par la nature du ligand du complexe de cobalt.<sup>12</sup> Avec le Co(acac)<sub>2</sub> la liaison est

affaiblie, ce qui améliore le contrôle de la polymérisation du VAc mais rend celle des acrylates très difficile.<sup>13</sup>



**Figure 4. Délocalisation des radicaux propagateurs en polymérisation de l'acrylate de méthyle et du VAc.**

Comme aucune donnée n'existe pour l'homopolymérisation radicalaire de l'éthylène en présence de complexe de cobalt, le choix du complexe de cobalt doit être réalisé à partir des tendances observées pour les autres monomères et des calculs théoriques. Detrembleur et Poli ont calculé l'énergie de dissociation de la liaison Co-C (BDE ou *Bond Dissociation Energy*) pour différents complexes R-Co(acac)<sub>2</sub> à 25 °C. Lorsque R = CH(CH<sub>3</sub>)OC(O)CH<sub>3</sub> (similaire à une unité VAc) la BDE calculée est de 5,7 kcal/mol.<sup>14</sup> Pour R = CH<sub>3</sub> (le plus proche de la liaison Co-C potentiellement formée en polymérisation de l'éthylène), la BDE serait de 14,6 kcal/mol.<sup>4</sup> La liaison Co-C serait donc plus forte en polymérisation de l'éthylène. Comme le (TMP)Co renforce la liaison Co-C pour les acrylates et le VAc, ce complexe ne sera pas étudié dans ces travaux. L'étude de la polymérisation de l'éthylène par polymérisation par CMRP sera focalisée sur le Co(acac)<sub>2</sub> comme agent de contrôle.

Il est intéressant de noter que les simulations indiquent un renforcement de la liaison Co-C en présence d'une base de Lewis dans le cas où R = CH<sub>3</sub> (18 kcal/mol), alors qu'elle induit un effet inverse avec le VAc. Cette remarque pourrait être importante car, comme cela sera expliqué ci-dessous, la polymérisation de l'éthylène ne se fait pas en masse mais en solution, contrairement aux expériences en polymérisation par CMRP du VAc. L'impact potentiel du solvant utilisé sur la liaison Co-C devra donc être pris en compte.

## II.2 Polymérisation par CMRP de l'éthylène

### II.2.1 Avec un mélange V-70/Co(acac)<sub>2</sub>

Comme nous venons de le voir, un mélange de V-70 et de Co(acac)<sub>2</sub> permet de contrôler efficacement la polymérisation du VAc.<sup>5</sup> Nous avons donc utilisé ce mélange comme point de départ pour notre étude de la polymérisation par CMRP de l'éthylène dans des conditions « douces » de pression et de température. L'utilisation du R<sub>PVAc</sub>-Co(acac)<sub>2</sub> a également été considérée dans un deuxième temps et sera abordée plus tard dans la partie II.2.4.

Durant les études réalisées au laboratoire C2P2 pendant la thèse d'Etienne Grau sur la polymérisation radicalaire conventionnelle de l'éthylène (FRP) dans des conditions douces,<sup>15</sup> les

réactions ont été effectuées à 70 °C, pour des pressions allant de 50 à 250 bar et en présence de 50 mL de différents solvants (comme cela a déjà été précisé dans le Chapitre I). L'amorçage de la polymérisation a été assuré par la décomposition thermique de 50 mg de *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN), ce qui revient à une concentration de 6,09 mmol/L dans le solvant considéré. Ces conditions seront également utilisées comme point de départ pour les travaux présentés dans cette thèse.

Pour étudier l'efficacité du système V-70 / Co(acac)<sub>2</sub> en polymérisation de l'éthylène, une cinétique a été effectuée à 40 °C, sous 200 bar d'éthylène en présence de 50 mL de carbonate de diméthyle (DMC). La température de réaction a été fixée à 40 °C car elle correspond à la plage d'utilisation du V-70 et à la température utilisée en polymérisation du VAc.<sup>3</sup> Une pression de 200 bar a été choisie pour maximiser les rendements, sans atteindre les limites d'utilisation du réacteur.

Le DMC a été sélectionné comme solvant car il conduit à des rendements significatifs en polymérisation de l'éthylène (amorcée par l'AIBN, voir le Tableau 4 du Chapitre I) et c'est le solvant le moins transférant parmi les solvants testés.<sup>15, 16</sup> Il est en effet souhaitable d'éviter au maximum les réactions de transfert au solvant qui pourraient perturber les interactions cobalt/radicaux.

La concentration de V-70 dans le DMC utilisée pour cette étude est identique à celle de l'AIBN dans la thèse d'Etienne Grau (6,09 mmol/L, soit 94 mg de V-70). Il est important de noter que la polymérisation de l'éthylène dans ce domaine de pression est très différente des polymérisations en solution des monomères liquides comme l'acétate de vinyle. En effet sous 200 bar de pression d'éthylène et à 40 °C, la polymérisation ne se produit pas dans une phase liquide constituée par l'éthylène dissout dans le DMC mais dans phase unique supercritique DMC-éthylène. La concentration réelle d'amorceur dans le réacteur est donc environ cinq fois plus faible (1,2 mmol/L). Pour comparaison, en polymérisation par CMRP-TD du VAc, la concentration en V-70 est généralement proche de 30 mmol/L. Enfin, pour éviter de compliquer immédiatement l'étude par la présence d'une base de Lewis, nous avons choisi de travailler dans des conditions favorisant le transfert dégénératif. Un rapport molaire V-70/Co(acac)<sub>2</sub> de 3/1 a donc été choisi. En revanche, le DMC pourrait se comporter comme une base de Lewis.

Il est également important de ne pas oublier que l'éthylène est un gaz inflammable. Par conséquent, l'étude de sa polymérisation n'est pas triviale surtout dans le domaine de pression envisagé (50 < P < 300 bar) qui n'est considéré comme des conditions douces de polymérisation que parce qu'il est comparé aux conditions industrielles de polymérisation de l'éthylène. Le matériel et les protocoles expérimentaux doivent donc être adaptés en conséquence. La méthodologie utilisée par exemple pour effectuer un suivi cinétique est très différente de celles appliquées pour l'étude des monomères liquides. Les prélèvements dans le réacteur sous 200 bar de pression sont impossibles. Plusieurs polymérisations, avec des temps de réaction différents, sont donc nécessaires pour reconstituer une cinétique. Par ailleurs, il est difficile de contrôler très précisément le début de la



réaction. Entre une à trois minutes peuvent s'écouler entre l'introduction de l'amorceur dans le réacteur et l'établissement de la pression. Cette durée correspond au temps nécessaire pour introduire le solvant dans le réacteur, fermer celui-ci et établir la pression. Tout cela nécessite une très grande reproductibilité des expériences pour avoir des résultats comparables.

Nous avons donc effectué dans ces conditions un suivi cinétique de la polymérisation de l'éthylène en présence du système V-70 / Co(acac)<sub>2</sub>. Le Tableau 1 (expériences 1 à 3) résume les rendements (Rdt.), les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), les dispersités ( $D = M_w / M_n$ ), les températures de fusion ( $T_f$ ) et les taux de cristallinité (Crist.) des PE synthétisés pour chaque point de la cinétique. Deux polymérisations de l'éthylène ont également été réalisées sans Co(acac)<sub>2</sub> afin de servir de point de comparaison sous 200 bar d'éthylène dans 50 mL de DMC pendant 2h. Une polymérisation a été réalisée à 40 °C avec du V-70 et l'autre à 70 °C avec de l'AIBN. Les caractéristiques du PE correspondant sont aussi rapportées dans le Tableau 1 (expériences 4 et 5).

**Tableau 1. Polymérisation par CMRP-TD de l'éthylène avec un mélange V-70/Co(acac)<sub>2</sub>.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	Amorceur	T (°C)	Amorceur/Co(acac) <sub>2</sub>	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>d</sup>	$D^d$	$T_f^e$ (°C)	Crist. <sup>e</sup> (%)
1	246 PE123	V-70	40	3/1 <sup>a</sup>	2	0	NA	NA	NA	NA
2	288 PE151	V-70	40	3/1 <sup>a</sup>	7	0,08	1 540	1,33	106	27
3	289 PE152	V-70	40	3/1 <sup>a</sup>	8+8	0,10	1 510	1,29	107	50
4	247 PE124	V-70	40	- <sup>b</sup>	2	0,31	6 350	2,66	120	55
5	158 PE98	AIBN	70	- <sup>c</sup>	2	1,06	12 900	3,5	119	47

**a :** CMRP : 40 °C, 200 bar, DMC 50 mL, V-70 94 mg (6,09 mmol/L), V-70/Co (acac)<sub>2</sub> = 3/1.

**b :** FRP : 40 °C, 200 bar, DMC 50 mL, V-70 94 mg (6,09 mmol/L).

**c :** FRP : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg (6,09 mmol/L).

**d :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**e :** Déterminés par DSC.

En polymérisation par FRP de l'éthylène, les rendements et les masses molaires sont diminués lorsque la température de réaction est abaissée de 70 à 40 °C et que l'AIBN est remplacé par le V-70 (expériences 4 et 5 du Tableau 1). Cette baisse n'est pas liée à une diminution du flux de radicaux généré par la décomposition de l'amorceur car le temps de demi-vie du V-70 est plus faible à 40 °C (200 minutes) que celui de l'AIBN à 70 °C (300 minutes). La baisse des rendements est donc uniquement liée à la diminution de la réactivité de l'éthylène vis-à-vis des radicaux avec la baisse de la température (voir la partie I.2.2.1a du Chapitre I).

En présence du Co(acac)<sub>2</sub>, les rendements sont encore plus faibles que ceux obtenus par polymérisation par FRP à 40 °C. Après 2h de réaction, la masse du résidu récupéré dans l'expérience 1 correspond approximativement aux masses de Co(acac)<sub>2</sub> et de V-70 introduites en début de réaction, tandis que 300 mg de PE sont produits en l'absence de Co(acac)<sub>2</sub>. Même après 7h de réaction (expérience 2), le rendement est toujours inférieur que celui obtenu par FRP à 40 °C après seulement 2h de réaction (expérience 4).

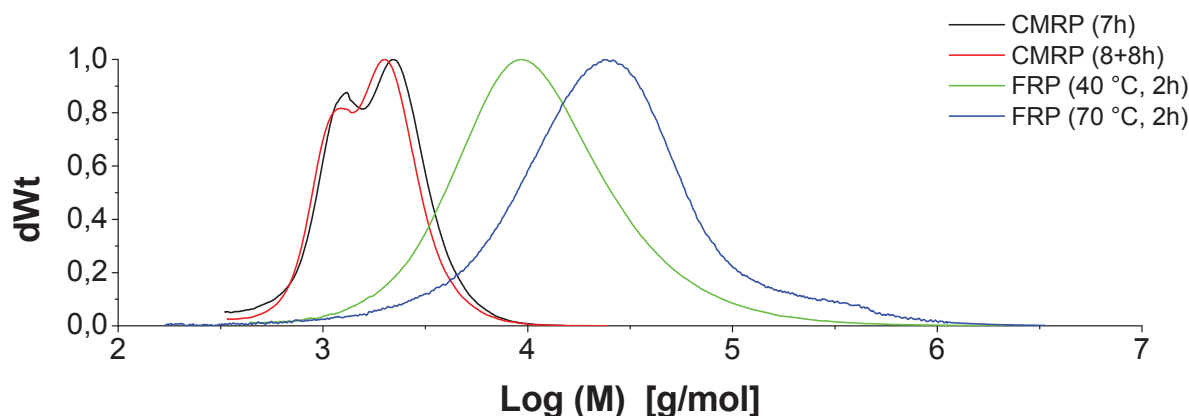
Comme nous l'avons précisé dans la partie II.1, la polymérisation du VAc par CMRP-TD est divisée en deux étapes. La première étape, qui correspond à la mise en place du mécanisme, est associée à une consommation très lente du monomère pendant plusieurs heures. Au vu du rendement obtenu après 7h de réaction (80 mg), soit la réaction est encore dans cette période dite « d'inhibition », soit la polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  est tout simplement très lente.

Le temps de polymérisation a donc été augmenté à 16h (expérience 3 du Tableau 1) pour distinguer les deux possibilités. Cependant, dans notre laboratoire, pour des raisons de sécurité, il n'est pas possible de laisser une réaction sous pression (200 bar) sans surveillance toute une nuit. Pour atteindre des temps de polymérisation supérieurs à 10h, il est donc nécessaire de diviser la réaction sur deux journées. Après 8h de réaction, la pression d'éthylène dans le réacteur a été réduite à quelques bar et la température a été abaissée à 15°C pour ralentir la décomposition de l'amorceur pendant la nuit. Au début de la seconde journée de polymérisation, la pression et la température sont rétablies à leur valeur initiale. Le rendement obtenu après deux fois 8h de réaction (expérience 3 du Tableau 1) est légèrement supérieure à celui obtenu après 7h. Par conséquent, soit le temps de réaction est encore trop court pour atteindre la fin de l'inhibition, soit la réaction est seulement très lente à 40 °C, soit le protocole n'est pas adapté.

Entre les deux parties de la réaction, les liaisons Co-C devraient être conservées car elles ne peuvent être oxydées en l'absence d'oxygène dans le réacteur et, d'après la BDE calculée pour  $\text{CH}_3\text{-Co}(\text{acac})_2$ , elles ne devraient pas subir de thermolyse à 15 °C. La stagnation du rendement ne peut donc pas être attribuée à la perte des liaisons Co-C. En revanche, la décomposition de l'amorceur ne peut pas être totalement stoppée pendant la nuit. La quantité résiduelle d'amorceur (moins de 25 % de la quantité initiale après 8h de réaction) a peut être été entièrement décomposée pendant la nuit. En l'absence d'amorceur radicalaire, seule la polymérisation par CMRP-TR peut exister. La liaison Co-C étant relativement forte en polymérisation de l'éthylène, cela pourrait expliquer la faible augmentation des rendements.

La polymérisation de l'éthylène en présence de cobalt conduit à la formation d'un polyéthylène (PE) avec une coloration verte sombre, tandis que celles sans  $\text{Co}(\text{acac})_2$  produisent des PE blanchâtres. Ce type de coloration du polymère a également été observé en polymérisation du VAc par CMRP.<sup>4</sup> Les chaînes de PVAc terminées par une extrémité  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ont une couleur rose lorsqu'elles sont isolées sous atmosphère inerte. Cette coloration serait caractéristique du groupement  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2\text{-R}$ . Lorsque le PVAc est exposé à l'oxygène, il prend une couleur verte.<sup>4, 14, 17</sup> La modification de la couleur est attribuée à une altération de la structure de l'extrémité  $\text{Co}(\text{acac})_2$  mais celle-ci n'a pas encore été caractérisée précisément. La coloration verte des PE serait donc le signe que le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  interviendrait durant la réaction et qu'une liaison PE-cobalt (III) serait formée.

Les masses molaires, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique à 150°C dans le 1,2,4-trichlorobenzène (CES-TCB), sont plus faibles lorsque la réaction est réalisée en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (Tableau 1 et Figure 5). Les PE produits en présence du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  possèdent un  $M_n$  de 1 500 g/mol, tandis ceux obtenus sans  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ont un  $M_n$  de 12 900 g/mol. On remarque également une diminution nette de leur dispersité. Par contre les distributions de masses molaires présentent un épaulement (Figure 5).



**Figure 5. Comparaison des chromatogrammes des PE obtenus par polymérisation par CMRP et FRP (40 °C, 200 bar, DMC 50 mL, V-70 94 mg, V-70/Co (acac)<sub>2</sub> = 3/1).**

Ainsi, le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  aurait pour effet de ralentir la polymérisation, de diminuer les masses molaires et les dispersités mais il est difficile de conclure si la polymérisation est contrôlée à partir de ces résultats. Cependant, il est très probable que la température de réaction ne soit pas la plus adaptée pour la polymérisation par CMRP de l'éthylène. A 40 °C, la polymérisation par FRP de l'éthylène est moins efficace qu'à 70 °C. De plus, liaison Co-C étant plus forte en polymérisation de l'éthylène, qu'en polymérisation du VAc, une augmentation de la température devrait permettre de compenser ce gain de stabilité. C'est pourquoi, nous avons réalisé une seconde cinétique à 70 °C.

## II.2.2 Avec un mélange AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$

Afin d'améliorer l'efficacité de la polymérisation de l'éthylène par CMRP, une nouvelle étude a été menée à la température de 70 °C. Le V-70 n'étant pas adapté à la nouvelle température, nous sommes revenus à l'utilisation de l'AIBN. Toutes les autres conditions de réaction ont été conservées.

Une cinétique de polymérisation de l'éthylène par CMRP a été effectuée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène dans 50 mL de DMC. L'amorçage de la réaction a été obtenu par la décomposition thermique de 50 mg d'AIBN avec un rapport molaire amorceur/cobalt de 3/1. Une seconde cinétique a été réalisée dans les mêmes conditions en l'absence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  afin de servir de point de comparaison. Le Tableau 2 résume les caractéristiques des PE synthétisés pendant les cinétiques de polymérisation par CMRP (expériences 1 à 5) et par FRP (expériences 6 à 12).

**Tableau 2. Polymérisation de l'éthylène par CMRP avec un mélange AIBN/Co(acac)<sub>2</sub>.**

Exp.	Références	AIBN/ Co(acac) <sub>2</sub>	Tps. (h)	Rdt. (g)	M <sub>n</sub> (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	T <sub>f</sub> <sup>d</sup> (°C)	Crist. <sup>d</sup> (%)	M <sub>n</sub> déconv (g/mol) [D] <sup>e</sup>	% <sub>m</sub> <sup>f</sup>
1	95 PE57	3/1 <sup>a</sup>	2	0,11	2 700	1,88	117	57	1 710 [2,5] 3 960 [1,8]	38 62
2	91 PE54	3/1 <sup>a</sup>	4	0,29	2 100	1,96	117	48	1 650 [2,5] 3 910 [1,7]	51 49
3	132 PE80	3/1 <sup>a</sup>	6	0,46	4 660	1,43	119	55	2 340 [1,1] 4 080 [2,2]	21 88
4	101 PE62	3/1 <sup>a</sup>	9,4	0,61	1 800	2,30	116	56	1 680 [2,6] 3 740 [1,9]	51 49
5	262 PE134	3/1 <sup>a</sup>	7+9	0,61	3 400	1,81	NA	NA	-	-
6	68 PE39	- <sup>b</sup>	0,25	0,03	14 100	1,7	119	51	-	-
7	67 PE38	- <sup>b</sup>	0,5	0,09	13 800	1,8	119	48	-	-
8	59 PE35	- <sup>b</sup>	1	0,42	13 700	2,1	119	47	-	-
9	158 PE98	- <sup>b</sup>	2	1,06	12 900	3,5	NA	NA	-	-
10	269 PE137	- <sup>b</sup>	3	1,71	12 100	4,6	119	51	-	-
11	197 PE103	- <sup>b</sup>	4	2,82	16 600	9,7	118	48	-	-
12	137 PE84	- <sup>b</sup>	6	4,37	16 500	10,0	NA	NA	-	-

**a :** CMRP : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/Co(acac)<sub>2</sub> = 3/1.

**b :** FRP : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg.

**c :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

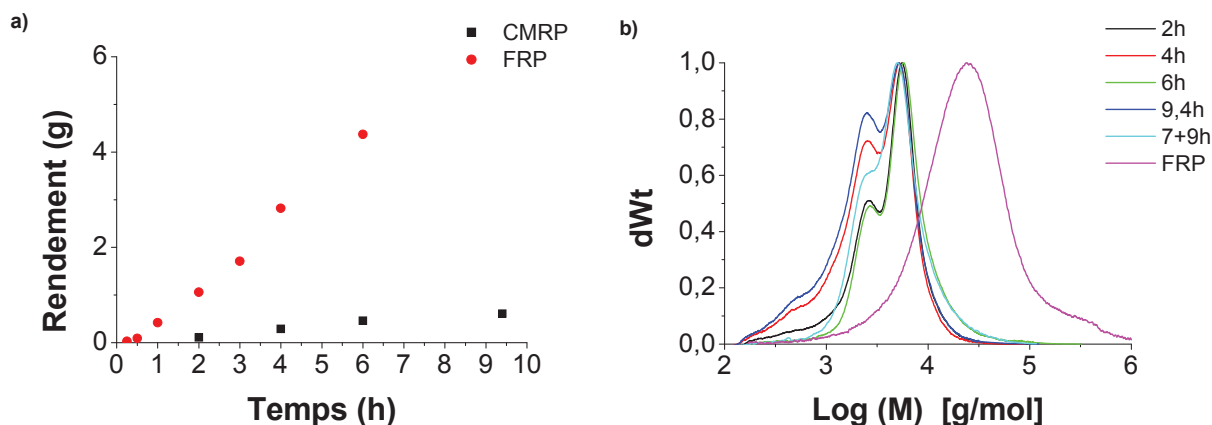
**d :** Déterminés par DSC.

**e :** Déterminées par déconvolution.

**f :** Fraction massique, déterminée par déconvolution.

La polymérisation par CMRP de l'éthylène avec le mélange AIBN/Co(acac)<sub>2</sub> à 3/1 molaire produit également un PE avec une coloration verte. Celle-ci est cependant beaucoup moins marquée qu'avec le mélange V-70/Co(acac)<sub>2</sub>, car les rendements sont plus importants. En augmentant la température de 40 à 70 °C, les rendements de la polymérisation par CMRP sont en effet multipliés par 5, tandis que ceux de la cinétique de polymérisation par FRP sont multipliés par 3, malgré une décomposition de l'amorceur plus lente. L'augmentation plus importante des rendements en polymérisation par CMRP avec la température est en accord avec la superposition de deux phénomènes : l'amélioration de la réactivité de l'éthylène couplée à la fragilisation de la liaison Co-C.

La Figure 6-a, qui représente l'évolution des rendements en fonction du temps, n'indique pas de changement dans la vitesse de polymérisation sur toute la durée de la réaction. Cela pourrait indiquer que le temps de réaction est trop faible pour sortir de la période « d'inhibition » ou que le mécanisme de polymérisation par CMRP-TD n'est pas applicable à la polymérisation de l'éthylène. Le temps de polymérisation a été augmenté à 16h, en divisant la réaction sur deux journées à cause des contraintes évoquées précédemment. Cependant aucune augmentation des rendements n'est pas observée. Cette méthode pour allonger artificiellement la durée de réaction ne serait donc pas fiable.

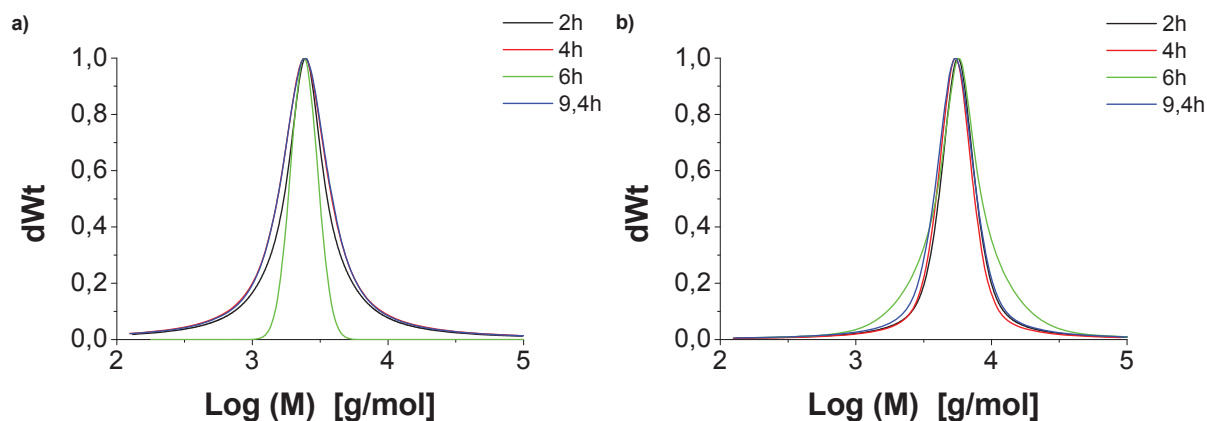


**Figure 6. Polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/Co = 3/1).**

**a) Evolution des rendements au cours du temps pour les cinétiques de polymérisation par CMRP et FRP.**  
**b) Evolution des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation par CMRP de l'éthylène.**

Les masses molaires des PE synthétisés par polymérisation par FRP restent constantes tout au long de la réaction (14 000 g/mol) et leurs dispersités sont élevées, ( $D > 2$  au-delà de 1h de réaction). L'ajout de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  a pour effet de diminuer les masses molaires ( $M_n \approx 3\,000$  g/mol) et de réduire leurs dispersités ( $D \approx 1,9$ ). Toutefois, bien que les  $M_n$  ne soient pas constantes, ils ne semblent pas suivre d'évolution logique avec le temps de réaction. La Figure 6-b, qui représente l'évolution des distributions de masses molaires au cours de la réaction, montre que celles-ci sont bimodales et superposables lorsque la polymérisation est réalisée en présence du  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . On observe également une trainée vers les basses masses molaires pour les polymères à l'exception de celui récupéré après 6h de réaction.

Une déconvolution des chromatogrammes, réalisée grâce au programme Origin, a permis d'estimer les fractions massiques des deux familles de polymère ainsi que leurs masses molaires et leurs dispersités. Ces valeurs sont rapportées le Tableau 2. Le tracé des distributions de masses obtenues par déconvolution des chromatogrammes sont présentés dans la Figure 7. Sur cette figure, la hauteur de chaque distribution a été normalisée. D'après les déconvolutions, les masses molaires des deux familles de polymère seraient constantes tout au long de la polymérisation. La famille de basses masses molaires (famille 1) aurait un  $M_n$  de 1 700 g/mol ( $D = 2,5$ ) tandis que celle de hautes masses molaires (famille 2) aurait un  $M_n$  de 3 900 g/mol ( $D = 1,7$ ). La famille 1 aurait donc une masse molaire environ deux fois plus faible que celle de la famille 2. La distribution de la famille 1, pour le PE obtenu après 6h de réaction, semble plus étroite que les autres (courbe verte de la Figure 7-a). Cela peut être expliqué par l'absence de trainé sur les basses molaires sur le chromatogramme associé (chromatogramme vert de la Figure 6-b). Les déconvolutions montrent que les fractions massiques entre les deux familles ne sont pas constantes et que leur évolution ne semble pas suivre de logique particulière. Cette évolution chaotique des proportions massiques de chaque famille de polymère est à l'origine de celle des masses molaires mesurées par CES-TCB.



**Figure 7. Distributions de masses molaires normalisées et reconstituées à partir des déconvolutions des chromatogrammes des PE synthétisés en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2 = 3/1$ ). a) Famille 1. b) Famille 2.**

Pour expliquer la présence de deux familles de polymère, nous avons envisagé la possibilité qu'une réaction de couplage ait lieu lorsque le polymère est exposé à l'air en fin de réaction. Comme cela a déjà été précisé précédemment, en polymérisation du VAc par CMRP, le PVAc change de couleur lorsqu'il est mis au contact de l'oxygène. Cela a été attribué à une modification de la structure du complexe de cobalt situé à l'extrémité des chaînes de polymère.<sup>4</sup> Dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, si cette modification entraîne un affaiblissement de la liaison cobalt-carbone, et par conséquent la rupture de certaines d'entre elles. Les macroradicaux de PE ainsi libérés ne pourraient alors que se coupler en l'absence de monomère.

Pour vérifier cette hypothèse, la polymérisation de l'éthylène a été réalisée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC avec 50 mg d'AIBN et un ratio AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  de 3/1. Après 2h de réaction, le milieu réactionnel a été récupéré sous argon puis le PE a été isolé et analysé sous air et sous argon. L'analyse CES-TCB des PE montre que les distributions de masses molaires sont strictement identiques. Isoler et analyser le polymère sous atmosphère inerte ne modifieraient donc pas les distributions de masses molaires. Par conséquent, l'hypothèse du couplage des chaînes de PE lors de la mise au contact de l'oxygène n'est pas valable.

Deux mécanismes de polymérisation sont connus avec les complexes de cobalt : la CMRP et la CCTP. La production de deux familles de polymère dont les masses molaires ne varient pas ne coïncide pas avec un mécanisme de polymérisation radicalaire contrôlé. Une polymérisation par CMRP de l'éthylène peut donc être écartée. La CCTP semble également peu probable, car l'éthylène ne possède pas une structure favorisant la réaction de  $\beta$ -H-élimination. Un nouveau mécanisme doit donc être envisagé. Pour obtenir des indices sur le mécanisme de polymérisation, la microstructure des PE a été déterminée par résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ).

Après avoir été isolé le PE sous air selon le protocole décrit dans la partie expérimentale, celui-ci a été lavé avec de l'acétone afin de retirer les résidus d'AIBN et de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  libre. Il est possible que la liaison Co-C soit également rompue pendant le lavage car la coloration du polymère,

déjà très faible, a disparu. La Figure 8 compare le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un PE synthétisé en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (expérience 3 du Tableau 2) à celui d'un PE obtenu par polymérisation par FRP (expérience 12). Les deux spectres sont identiques et caractéristiques de PE ramifiés obtenus par polymérisation radicalaire.<sup>18</sup>

Deux types de ramifications sont identifiables : les ramifications butyle ( $\text{B}_4$ ), résultant des réactions de transfert intramoléculaires de *backbiting*, et les ramifications longues ( $\text{B}_n$ ), issues des réactions de transfert intermoléculaires. Les signaux des extrémités de chaînes isobutyronitrile, issues de la réaction d'amorçage, sont également visibles. Hormis les extrémités de chaînes isobutyronitrile et les ramifications, les polymères ne semblent pas posséder d'autres particularités. L'absence de signaux entre 100 et 150 ppm indique notamment que les polymères ne possèdent pas d'extrémité insaturée. Le mécanisme de polymérisation par CCTP peut donc être écarté. Pareillement, les signaux caractéristiques du ligand acétylacétonate du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ne sont pas visibles, ainsi que celui d'un éventuel carbone relié au cobalt.

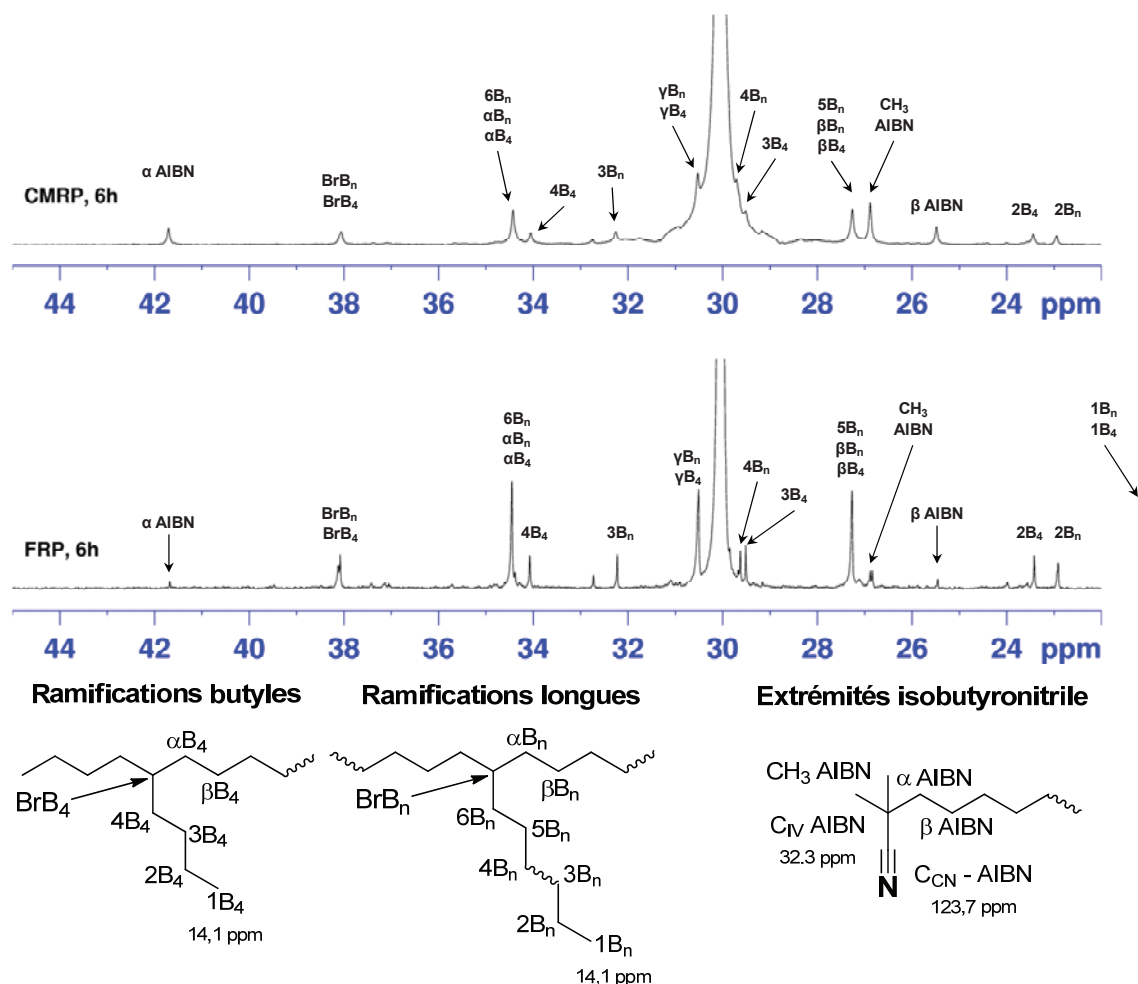


Figure 8. Comparaison des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de PE synthétisés avec et sans  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (70°C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/Co = 3/1). Les spectres correspondent, du haut vers le bas, aux expériences 3 et 12 du Tableau 2. Acquisitions réalisées à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v.



En résumé, le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  réagit avec les radicaux propagateurs, comme l'atteste le ralentissement de la polymérisation, le rétrécissement des largeurs des distributions de masses molaires et la production de deux familles polymères de  $M_n$  différents. Cependant, les deux mécanismes de polymérisation connus pour les complexes de cobalt, CCTP et CMRP, ne correspondent pas aux caractéristiques des PE obtenus en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . La polymérisation de l'éthylène posséderait donc un mécanisme propre avec ce complexe. La suite de ce chapitre sera consacrée à la détermination de ce nouveau mécanisme.

## II.2.3 Variation des paramètres

Pour identifier le mécanisme de polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , nous avons fait varier successivement plusieurs paramètres du protocole expérimental. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réaction de l'éthylène avec le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  seul, c'est-à-dire en l'absence d'amorceur radicalaire, afin de savoir si celui-ci est capable d'amorcer la polymérisation par un mécanisme non radicalaire (ionique ou coordination/insertion). Nous avons ensuite considéré l'ajout d'une base de Lewis dans le milieu réactionnel. Enfin, nous avons observé l'effet de la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , de la pression et de la température sur la polymérisation.

### II.2.3.1 Polymérisation de l'éthylène avec $\text{Co}(\text{acac})_2$

La polymérisation de l'éthylène en utilisant le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  comme amorceur a été réalisée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC pendant 4h. La concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$  utilisée jusqu'à présent a été conservée (2,03 mmol/L). En fin de réaction, lorsque le milieu réactionnel est exposé à l'air, une solution translucide de couleur rose est récupérée. La couleur correspond à celle du  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , et est identique à la solution initiale. Ainsi, la majorité des complexes n'aurait pas changé de structure. L'incapacité du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  à amorcer la polymérisation de l'éthylène est confirmé par l'absence de baisse de pression dans le réacteur et l'aspect translucide de la solution récupérée. Le PE n'est effectivement pas soluble dans le DMC à 70°C, donc si du polymère avait été produit, le milieu réactionnel aurait dû être trouble.

### II.2.3.2 Base de Lewis

En polymérisation du VAc, la pyridine stabilise le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , ce qui favorise la rupture de la liaison Co-C. Cependant, comme cela a été mentionné dans la partie II.1, les calculs théoriques indiquent que la pyridine renforcerait la liaison Co-C pour le  $\text{CH}_3\text{-Co}(\text{acac})_2$ . Il est donc peu probable que l'ajout de pyridine ait un effet positif sur la polymérisation de l'éthylène. De plus, le DMC étant lui-même une base de Lewis, il devrait entrer en compétition avec la pyridine pour la coordination sur le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Malheureusement, l'effet du DMC sur la liaison Co-C n'est pas connu car ce solvant n'a jamais été étudié en polymérisation du VAc.



Une cinétique de polymérisation de l'éthylène a été menée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène avec 50 mL d'une solution d'AIBN-Co(acac)<sub>2</sub>-pyridine dans le DMC. 50 mg d'AIBN ont été utilisés pour amorcer la polymérisation. Le ratio AIBN/Co(acac)<sub>2</sub> de 3/1 a été conservé. La quantité de pyridine a été fixée à 30 équivalents par rapport au Co(acac)<sub>2</sub> pour correspondre à celle utilisée en polymérisation du VAc à 40 °C.<sup>4</sup> Le Tableau 3 compare les caractéristiques des PE obtenus avec cette cinétique (expériences 1 à 3) à celles des PE synthétisés sans pyridine (déjà présentés dans le Tableau 2, expériences 4 à 7).

La Figure 9-a illustre l'évolution du rendement au cours de la réaction pour les deux cinétiques de polymérisation. Cette figure montre que l'ajout de pyridine n'a aucun effet sur la vitesse de polymérisation. La concentration en radicaux dans le milieu serait donc sensiblement la même pour les deux cinétiques. Par conséquent, soit la pyridine n'a aucun effet sur la liaison Co-C, soit elle est ajoutée en quantité trop faible par rapport au DMC pour avoir un effet significatif.

**Tableau 3. Polymérisation de l'éthylène en présence de pyridine et de Co(acac)<sub>2</sub>.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	Pyridine	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	$T_f^c$ (°C)	Crist. <sup>c</sup> (%)
1	80 PE44	Oui	2	0,11	5 300	1,6	117	57
2	96 PE58	Oui	4	0,30	2 760	2,4	116	57
3	71 PE41	Oui	6	0,48	5 400	1,6	117	56
4	95 PE57	-	2	0,11	2 700	1,88	117	57
5	91 PE54	-	4	0,29	2 100	1,96	117	48
6	132 PE80	-	6	0,46	4 660	1,43	119	55
7	101 PE62	-	9,4	0,61	1 800	2,30	116	56

**a :** CMRP : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/Co(acac)<sub>2</sub>/Pyridine = 3/1/30.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Déterminés par DSC.

Les masses molaires ne semblent également pas être affectées par la présence de la pyridine. Les distributions de masses molaires sont bimodales et ne se déplacent pas avec le temps de polymérisation (Figure 9-b). De surcroît, des dispersités sont similaires à celles mesurées pour les PE obtenus sans pyridine. On observe également la même variation dans les proportions des deux familles de polymère. Les masses molaires des PE synthétisés en présence de pyridine, indiquées dans le Tableau 3, sont plus élevées que celles des PE produits sans pyridine. Cette différence provient de l'appareillage utilisé pour les mesures. Les PE des deux cinétiques n'ont pas été analysés avec le même appareil de chromatographie, à l'exception du PE de l'expérience 6 qui a été analysé sur les deux appareils. Le chromatogramme de ce polymère est superposable avec ceux des expériences 1 à 3. L'ajout de pyridine n'aurait donc aucun effet les masses molaires.

Les déconvolutions des chromatogrammes ont permis d'extraire les distributions de masses molaires des deux familles pour chaque polymère (Figure 9-c et d). Ces distributions n'évoluent pas au cours de la polymérisation.

L'ajout d'une petite quantité de pyridine n'aurait donc pas effet sur le mécanisme de polymérisation. Il est néanmoins difficile de conclure sur l'effet de la pyridine sur la liaison Co-C, car elle est en compétition avec le DMC pour la coordination sur le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Le DMC étant en très large excès (50 mL pour 0,25 mL de pyridine), cette dernière n'est probablement jamais en contact avec le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Pour observer l'effet de la pyridine, il faudrait travailler dans un autre solvant ou dans la pyridine pure mais cela impliquerait une réduction des rendements (qui sont déjà très faibles).

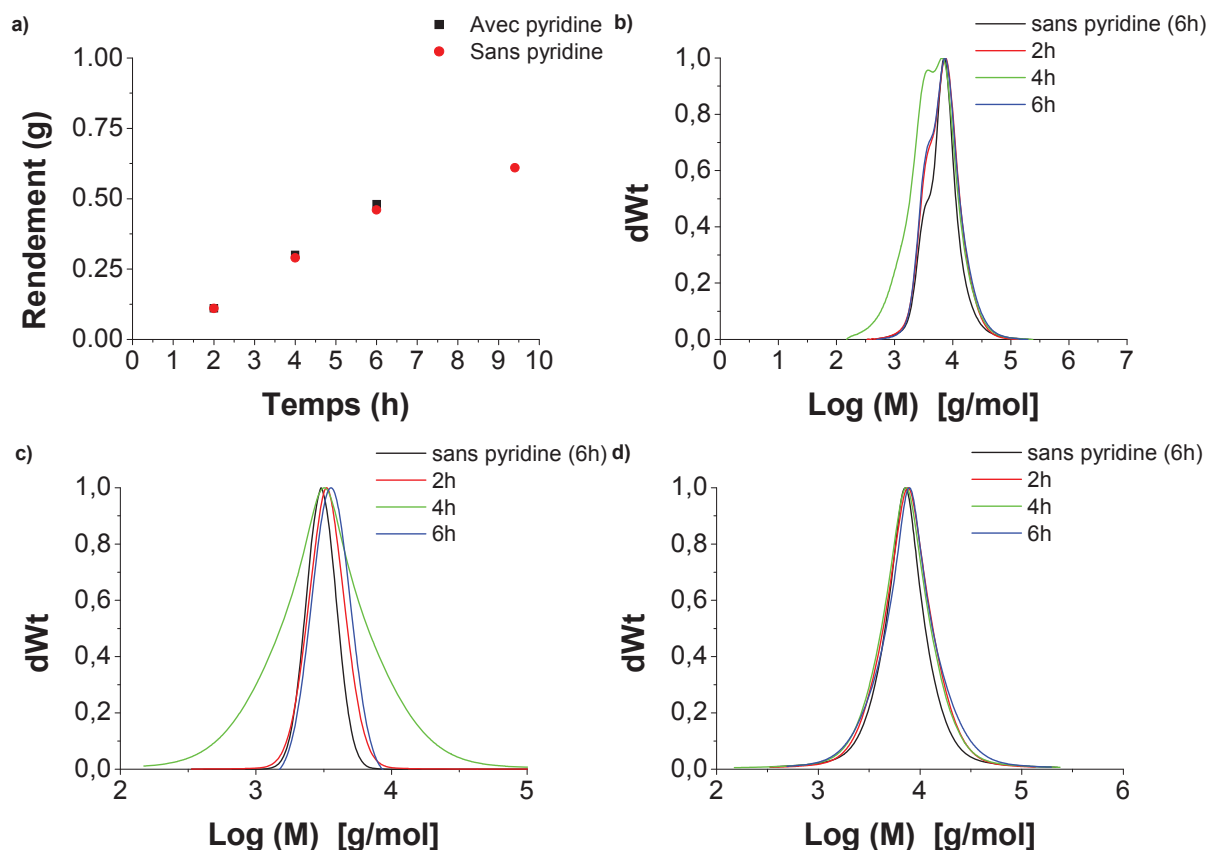


Figure 9. Polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et de pyridine (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$ /Pyridine = 3/1/30).

a) Evolution des rendements au cours du temps pour les cinétiques de polymérisation avec et sans pyridine.

b) Evolution des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation en présence de pyridine. Analyses effectuées par CES-TCB avec une calibration PE.

c et d) Distributions de masses molaires normalisées et reconstituées à partir des déconvolutions des chromatogrammes (c = famille 1 ; d = famille 2).

### II.2.3.3 Concentration en $\text{Co}(\text{acac})_2$

En polymérisation par CMRP et CCTP, la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$  impacte à la fois la polymérisation et les polymères synthétisés. Pour la polymérisation par CMRP, la diminution de la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$  engendre deux effets : 1) le passage de la CMRP-TR à la CMRP-TD puis 2) la réduction de la durée de la période d'inhibition en CMRP-TD. Dans les deux cas, pour un temps de réaction fixe, cela se traduit par une augmentation des rendements et des masses molaires. A l'inverse, en polymérisation par CCTP, la diminution de la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$  conduit à une augmentation des masses molaires, sans impacter la vitesse de polymérisation. C'est pourquoi, nous avons fait varier la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme de polymérisation grâce à son effet sur les rendements et les masses molaires.

La polymérisation de l'éthylène a été réalisée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC et avec 50 mg d'AIBN pendant 6h avec différente concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Les ratios molaires AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  utilisés varient de 1/10 à 1/0,1. Les caractéristiques des PE obtenus sont rapportées dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Polymérisation de l'éthylène en présence de différente concentration de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .<sup>a</sup>**

Exp.	Références	AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	$T_f^c$ (°C)	Crist. <sup>c</sup> (%)	$M_n$ déconv (g/mol) [ $\bar{D}$ ] <sup>d</sup>
1	142 PE89	1/10	0,09	3 100	1,46	116	59	1 730 [1,7] 3 410 [1,8]
2	141 PE88	1/3	NA	3 140	1,51	115	42	1 930 [1,3] 3 700 [1,8]
3	139 PE86	1/1	0,37	3 740	1,43	116	59	2 140 [1,1] 3 800 [1,7]
4	132 PE80	1/0,3	0,46	4 660	1,43	119	55	2 340 [1,1] 4 080 [2,2]
5	149 PE96	1/0,1	0,59	4 560	2,05	119	54	2 520 [1,1] 4 340 [2,4]

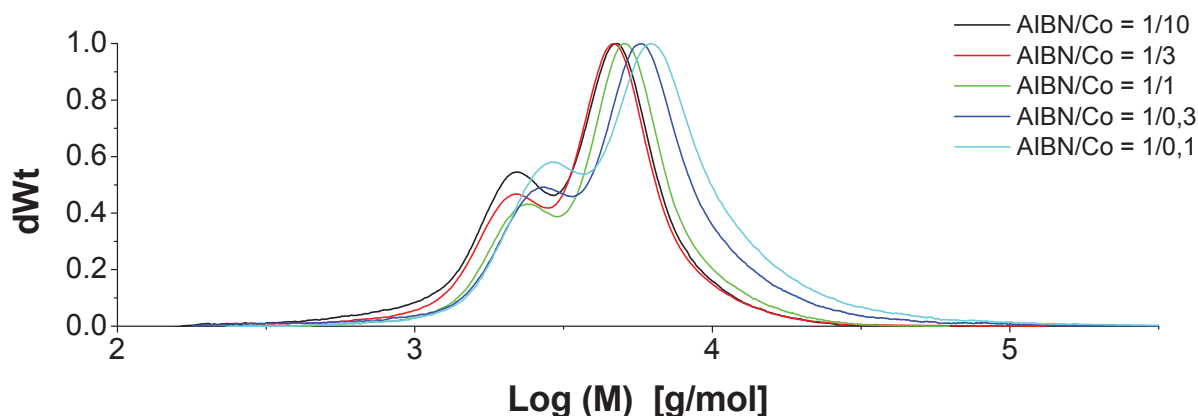
**a : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, 6h.**

**b : Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.**

**c : Déterminés par DSC.**

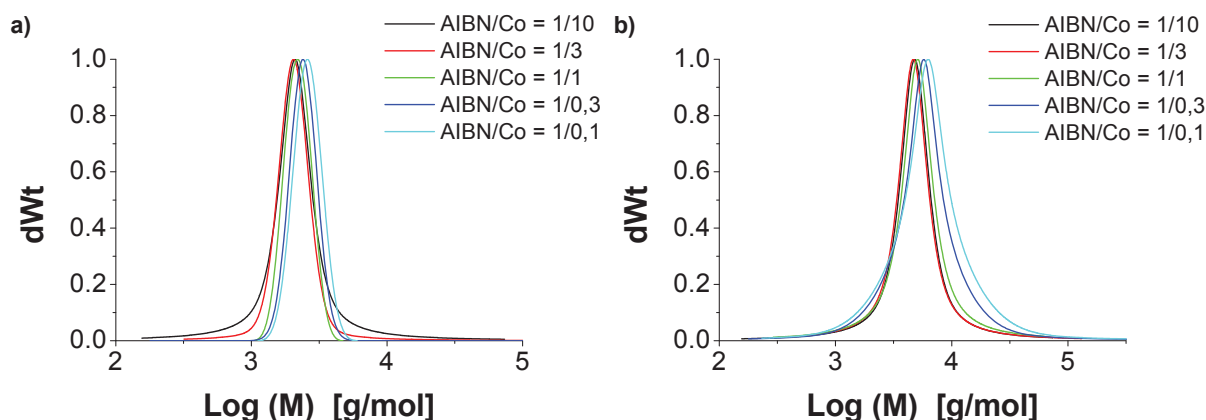
**d : Déterminées par déconvolution.**

Quel que soit le ratio AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  utilisé, les PE synthétisés présentent une légère coloration verte. Cette dernière devient cependant de moins en moins prononcée avec la diminution de la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . A l'inverse, les rendements augmentent avec la diminution de la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .



**Figure 10. Evolution des distributions de masses molaires en fonction du ratio AIBN/Co(acac)<sub>2</sub> en polymérisation de l'éthylène en présence de différentes concentrations de Co(acac)<sub>2</sub> (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, 6h).**

Les masses molaires sont également affectées par la diminution de la concentration en Co(acac)<sub>2</sub>. Plus la concentration est faible, plus les masses molaires sont élevées. Cependant, les distributions de masses molaires restent bimodales quelle que soit la valeur du ratio AIBN/Co(acac)<sub>2</sub> (Figure 10-b). Les dispersités sont également inchangées, sauf pour le ratio le plus élevé. La déconvolution des chromatogrammes de la Figure 10-b a permis d'observer l'évolution des distributions de masses molaires de chaque famille en fonction de la concentration en Co(acac)<sub>2</sub> (Figure 11-a et b). Ces simulations montrent que les deux familles voient leurs masses molaires augmenter avec la diminution de la concentration en Co(acac)<sub>2</sub>, tandis que leurs dispersités ne changent pas. L'augmentation des masses molaires étant la même pour les deux familles le rapport le rapport  $M_{n,2} / M_{n,1}$  reste constant. Les mécanismes de formation des deux familles de polymère seraient donc affectés de la même façon par la concentration en Co(acac)<sub>2</sub>.



**Figure 11. Distributions de masses molaires normalisées et reconstituées à partir des déconvolutions des chromatogrammes (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, 6h). a) Famille 1. b) Famille 2.**

L'augmentation de la vitesse de polymérisation et des masses molaires avec la diminution de la concentration en Co(acac)<sub>2</sub> confirme que le mécanisme de polymérisation ne correspond pas à celui de la CCTP. Cependant cette évolution des rendements et des masses molaires avec la concentration

en  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , associée à la stabilité des  $M_n$  pendant la polymérisation, pourraient indiquer que le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  joue le rôle d'un agent de terminaison et/ou de couplage.

Selon cette hypothèse, la croissance des chaînes de polymères serait stoppée par le piégeage des radicaux propagateurs par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (réaction 1 du Schéma 3). Cette réaction conduirait à la formation de chaînes de PE terminées par une extrémité  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (**1**) dont la liaison cobalt-carbone serait trop stable pour subir une thermolyse. Cela permettrait d'expliquer la baisse de la vitesse de polymérisation et la stabilité des masses molaires. Néanmoins, la formation de deux familles de polymère, dont l'une possède une masse molaire deux fois plus élevée que l'autre (**2**), indique la présence d'une réaction supplémentaire de couplage entre les radicaux propagateurs. Deux possibilités ont été envisagées pour la réaction de couplage (réaction 2) :

1. Le couplage pourrait être dissociatif. La réaction serait alors précédée par la rupture de la liaison Co-C. Cette variante de la réaction de couplage semble improbable au vu de la stabilité de la liaison Co-C, sauf si la présence d'un radical libre à proximité du  $\text{P}_n\text{-Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2$  la fragilise.
2. Le couplage pourrait être associatif, avec la formation d'une espèce intermédiaire au degré d'oxydation IV. Les positions de coordination occupées par les chaînes de polymères sont normalement les positions orthogonales situées de part et d'autre des ligands acétylacétonate. Ces positions ne permettant pas le couplage des radicaux propagateurs, un réarrangement de la structure est nécessaire.

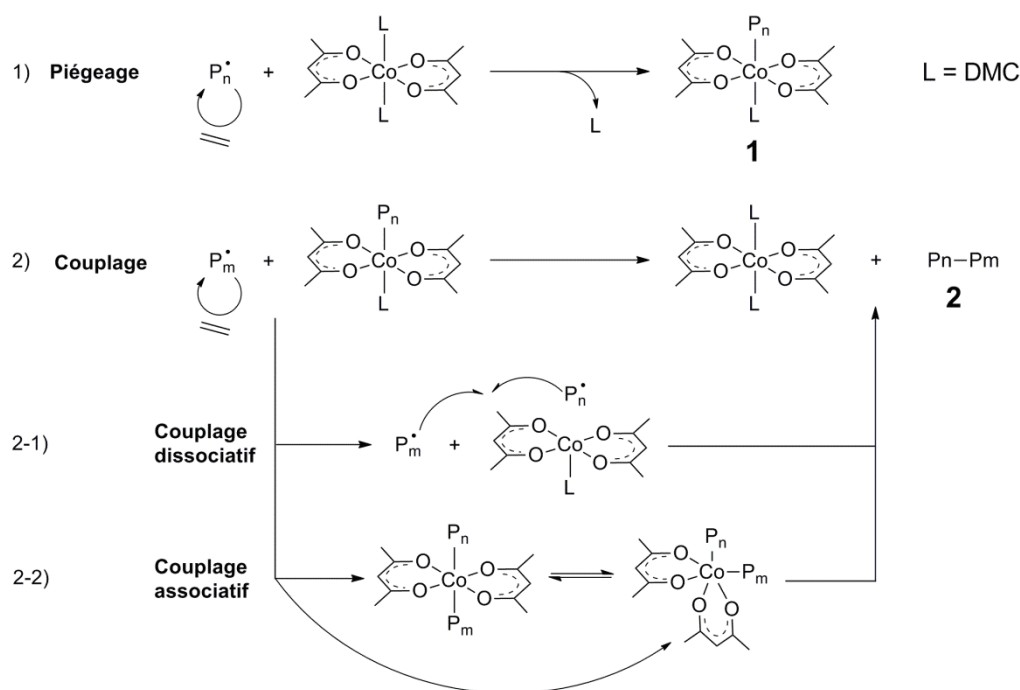


Schéma 3. Mécanisme potentiel de couplage en polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .

Très récemment et postérieurement à ce travail, une réaction de terminaison catalysée par un complexe de cuivre a été rapportée pour la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (ABu).<sup>19</sup> Dans ces travaux, l'utilisation du  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4/\text{TMPA}^*$  (avec  $\text{TMPA}^* = \text{tris}((4\text{-méthoxy-3,5-diméthylpyridin-2-yl)méthyl)amine)$ ) comme agent de contrôle pour la polymérisation par OMRP de l'ABu a été étudiée. La polymérisation conduit à une très forte baisse de la vitesse de polymérisation en comparaison de la polymérisation par FRP de l'ABu. De plus les masses molaires mesurées restent constantes tout au long de la réaction et leurs distributions sont relativement étroites ( $D \approx 1,6$ ), et évoluent inversement avec la concentration en complexe de cuivre. En revanche, celles-ci sont monomodales, quelle que soit la quantité de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4/\text{TMPA}^*$ . Ce phénomène n'avait jusqu'à présent jamais été rapporté pour le cuivre ou d'autres métaux en polymérisation par OMRP. Le mécanisme réactionnel proposé implique une réaction de piégeage (réaction 1) lente et une réaction de couplage (réaction 2) rapide. Cette proposition est appuyée par l'augmentation linéaire de la constante de vitesse apparente de polymérisation en fonction du rapport AIBN/cuivre. Cependant, le mécanisme de la réaction de couplage n'a pas été expliqué en détails.

Dans le cas de la polymérisation de l'éthylène en présence du  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , la réaction de couplage ne serait peut-être pas quantitative à cause de la force de la liaison Co-C. Selon ce mécanisme, la famille de faible masse molaire, appelée famille 1 jusqu'à présent, correspondrait au polymère **1** du Schéma 3, c'est-à-dire aux chaînes de polymères piégées par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . La famille de masses doubles, famille 2, serait quant à elle le produit de couplage **2**.

Ce mécanisme semble correspondre aux caractéristiques des PE synthétisés, cependant il n'est pas en accord avec les proportions respectives des deux familles de polymère. Selon ce mécanisme, la quantité de polymère **1** devrait être limitée par la quantité de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  introduite en début de réaction, tandis que le polymère **2** devrait s'accumuler dans le réacteur. Les proportions de chaque famille devraient par conséquent changer en cours de polymérisation, ce qui n'est pas le cas.

#### II.2.3.4 Pression

L'effet de la pression sur la polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  a également été étudié. Trois polymérisations ont été réalisées à 70 °C, dans 50 mL de DMC en faisant varier la pression de 100 à 240 bar. 50 mg d'AIBN ont été utilisés pour amorcer la polymérisation et le ratio AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  de 3/1 a été conservé. Les caractéristiques des polymères obtenus sont regroupées dans le Tableau 5 (expériences 1 à 3). Pour servir de point de comparaison, deux polymérisations ont été réalisées à 150 et 200 bar en l'absence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Les données des polymères correspondants sont également regroupées dans le Tableau 5 (expériences 4 et 5).

**Tableau 5. Polymérisation de l'éthylène à différentes pressions en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .<sup>a</sup>**

Exp.	Références	AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$	Pression (bar)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	$\bar{D}^c$	$T_f^d$ (°C)	Crist. <sup>d</sup> (%)	$M_n$ déconv (g/mol) [ $\bar{D}$ ] <sup>e</sup>
1	134 PE81	3/1 <sup>a</sup>	100	0,46	3 770	1,60	118	58	1 730 [1,7] 3 410 [1,8]
2	132 PE80	3/1 <sup>a</sup>	200	0,46	4 660	1,43	119	55	2 340 [1,1] 4 080 [2,2]
3	148 PE95	3/1 <sup>a</sup>	240	0,48	4 550	1,73	118	53	2 140 [1,1] 3 800 [1,7]
4	27 PE15	- <sup>b</sup>	150	1,88	14 000	2,2	119	48	-
5	197 PE103	- <sup>b</sup>	200	2,82	16 600	9,7	118	48	-

**a :** 70 °C, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  = 3/1, 6h.

**b :** 70 °C, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, 4h.

**c :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**d :** Déterminés par DSC.

**e :** Déterminées par déconvolution.

En l'absence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , l'augmentation de la pression d'éthylène a pour conséquences d'augmenter les rendements, les masses molaires et la dispersité. La modification de la pression dans le système revient à changer la concentration en éthylène dans le réacteur. Il est donc surprenant de voir que les rendements ne soient pas affectés par la variation de pression lorsque la polymérisation est réalisée en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .

Pareillement, l'évolution des masses molaires ne suit pas celle de la pression. Une augmentation de 200 à 240 bar ne semble pas avoir d'effet sur le  $M_n$  tandis qu'une baisse de 200 à 100 bar conduit à la diminution des masses molaires. Pour comprendre cela il est nécessaire de rappeler que le milieu de polymérisation peut être mono- ou bi-phasique selon la pression en éthylène. A 200 bar, le DMC et l'éthylène forment une phase unique supercritique. A 100 bar, deux phases sont présentes : une phase éthylène supercritique au-dessus d'une phase liquide de DMC dans laquelle sont dissouts l'AIBN, le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et de l'éthylène. Des calculs de thermodynamique permettent de déterminer dans quel état est le milieu de polymérisation, mais un simple aperçu du réacteur en fin de réaction donne également la réponse. Lorsque la polymérisation a lieu dans la phase liquide (P = 100 bar), seule la partie inférieure de la cuve est recouverte de polymère. Si elle a lieu dans la phase supercritique (P = 200 bar), le polymère recouvre l'intégralité du réacteur. Par conséquent, lorsque la polymérisation est effectuée à 100 bar, la réaction a lieu dans la phase liquide où la concentration en éthylène est inférieure à celle qui devrait normalement être obtenue si l'intégralité du milieu (éthylène et DMC) restait monophasique.

La diminution des masses molaires avec la pression serait en accord avec l'hypothèse selon laquelle le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  serait un agent de terminaison et de couplage. En abaissant la pression, la concentration en éthylène dans le réacteur est plus faible, ce qui devrait diminuer la longueur cinétique atteinte par les chaînes de polymères avant que la réaction de terminaison et de couplage ne se produise.



L'allure des distributions de masses molaires n'est en revanche pas affectée par la variation de pression. Celles-ci sont bimodales et leurs largeurs sont approximativement les mêmes quelle que soit la pression (Figure 12). Les masses molaires des polymères de la famille 1 sont environ deux fois plus faibles que celles des polymères de la famille 2. La pression influencerait donc de la même façon les deux familles de polymère, ce qui est en accord avec le mécanisme proposé.

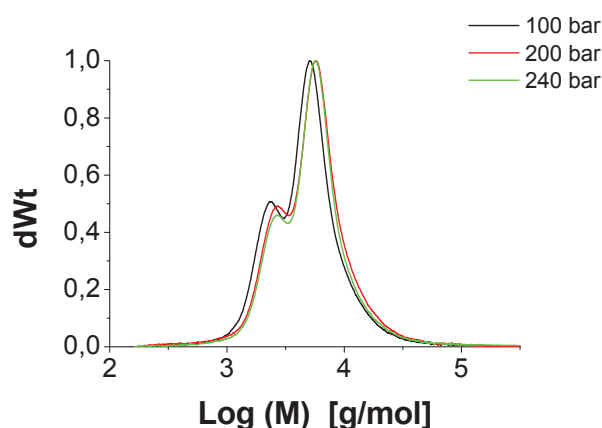


Figure 12. Evolution des distributions de masses molaires en fonction de la pression en polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (70 °C, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  = 3/1, 6h).

### II.2.3.5 Température

Pour finir, l'effet de la température sur la polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  a été étudié. La réaction a été réalisée à 70 et 90 °C à partir du mélange AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  ainsi qu'à 40 °C à partir du mélange V-70/ $\text{Co}(\text{acac})_2$ , les conditions de polymérisation utilisées jusqu'à présent étant conservées par ailleurs (200 bar d'éthylène, 50 mL de DMC, 6,09 mmol/L d'amorceur et un ratio molaire amorceur/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  de 3/1). Le Tableau 6 regroupe les caractéristiques de polymères synthétisés.

Tableau 6. Polymérisation de l'éthylène à différentes température en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .

Exp.	Références	T (°C)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	$\bar{D}^c$	$T_f^d$ (°C)	Crist. <sup>d</sup> (%)	$M_n$ déconv (g/mol) [ $\bar{D}$ ] <sup>e</sup>
1	288 PE151	40 <sup>a</sup>	0,08	1 540	1,33	106	27	1 110 [1,3] 2 020 [1,3]
2	132 PE80	70 <sup>b</sup>	0,46	4 660	1,43	119	55	2 340 [1,1] 4 080 [2,2]
3	146 PE93	90 <sup>b</sup>	2,57	4 290	3,83	114	42	2 740 [3,4] 6 300 [3,0]

a : 200 bar, DMC 50 mL, V-70 94 mg, V70/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  = 3/1, 7h.

b : 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  = 3/1, 6h.

c : Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

d : Déterminés par DSC.

e : Déterminées par déconvolution.

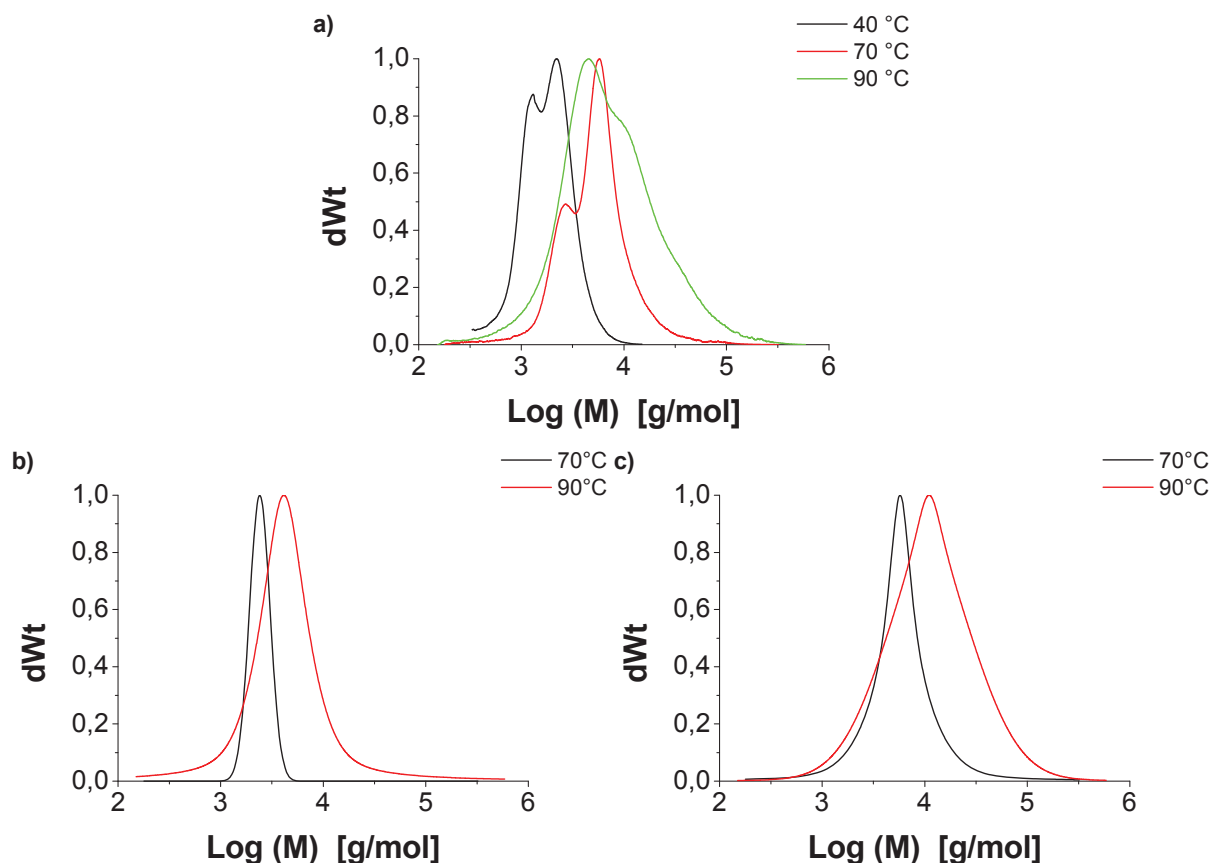
L'élévation de la température de 40 à 70 °C coïncide avec une augmentation du rendement et des masses molaires. Pour comprendre cette différence, il faut considérer plusieurs paramètres dont les effets ne vont pas tous dans le même sens. Tout d'abord, à 40 °C, le temps de demi-vie du V-70 est de



200 minutes alors que celui de l'AIBN à 70 °C est de 300 minutes. Le flux de radicaux avec l'AIBN à 70°C étant plus faible, cela devrait diminuer les rendements. Cependant, la liaison Co-R est probablement plus labile à 70 °C. Cela implique que la concentration réelle en radicaux propagateurs est probablement supérieure à 70 °C avec l'AIBN. De plus, comme nous l'avons décrit dans le Chapitre I, la polymérisation de l'éthylène est plus efficace à haute température. L'accroissement du rendement est par conséquent la somme de deux effets antagonistes. En revanche, la température n'ayant que peu d'effet sur les masses molaires en polymérisation radicalaire de l'éthylène,<sup>20</sup> l'augmentation des masses molaires indique soit une concentration en radicaux plus faible, soit une réaction de piégeage des radicaux moins efficace ou réversible avec une constante de vitesse de dissociation très faible à 70 °C. Malgré le déplacement des distributions de masses molaires vers les hautes masses, celles-ci restent étroites et bimodales (Figure 13).

A l'inverse, le passage de 70 à 90 °C conduit à une augmentation du rendement et une diminution des masses molaires. Comme le type d'amorceur est le même pour les deux polymérisations, ces variations sont liées à l'augmentation du flux de radicaux. Les temps de demi-vie à 70 °C et 90 °C sont en effet respectivement de 5h et 24 minutes. Cette fois, la décomposition plus rapide de l'amorceur et l'affaiblissement de la liaison Co-C renforcent l'effet de la température sur les constantes de vitesse. En revanche, on observe une modification dans l'allure des distributions de masses molaires (Figure 13-a). Ces dernières sont toujours bimodales mais elles sont plus larges et les proportions massiques entre les deux familles sont inversées. Même si les  $M_n$  globaux des PE synthétisés à 70 et 90 °C sont très proches, les déconvolutions des chromatogrammes montrent un déplacement vers les hautes masses et un élargissement des distributions de masses molaires des deux familles (Figure 13-b et c). L'élargissement semble cependant plus important pour la famille 1, comme le montre l'augmentation de sa dispersité de 1,1 à 3,4, alors que celle de la famille 2 augmente de 2,2 à 3,0.

Le brusque changement de comportement de la polymérisation pourrait indiquer que la réaction de piégeage des radicaux propagateurs par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ne serait plus irréversible à 90 °C. Le fait que certaines liaisons puissent se rompre à cette température avant que la réaction de couplage n'ait lieu, conduirait alors à une croissance plus hétérogène des chaînes de polymères et donc à un élargissement des distributions de masses molaires de la famille 1. La famille 2 étant le produit de la réaction de couplage, sa dispersité serait par conséquent également plus élevée.



**Figure 13.** Effet de la température sur les distributions de masses molaires en polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, AIBN ou V70/ $\text{Co}(\text{acac})_2 = 3/1$ , 6h).

a) Evolution des distributions de masses molaires en fonction de la température.

b) Distributions simulées et normalisées des masses molaires de la famille 1.

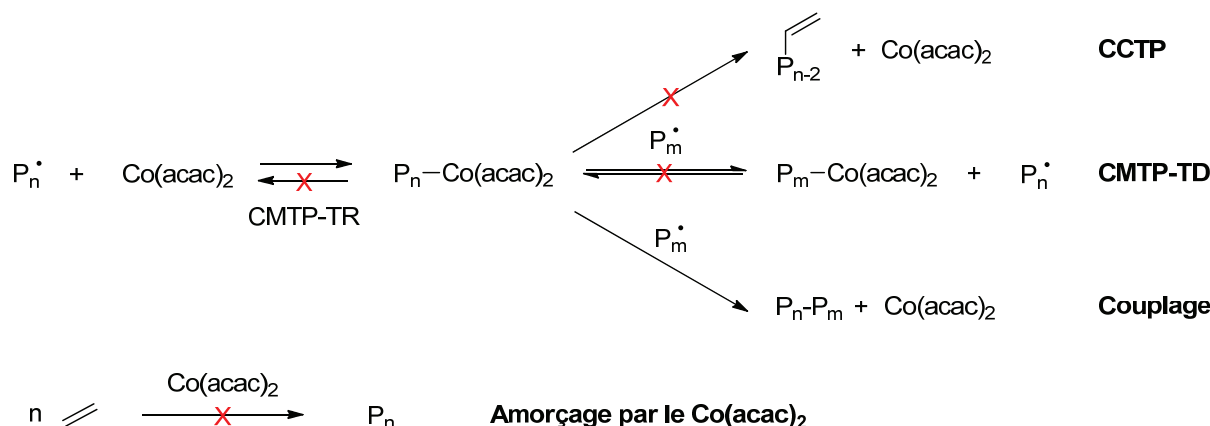
c) Distributions simulées et normalisées des masses molaires de la famille 2.

### II.2.3.6 Conclusion

Dans cette partie nous avons montré que l'éthylène pouvait être polymérisé en présence du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  mais contrairement au VAc, la polymérisation n'est pas contrôlée. Que la polymérisation soit réalisée à 40 ou à 70 °C, en présence ou non d'une base de Lewis et avec différents ratios amorceur/cobalt, les masses molaires n'évoluent pas au cours de la réaction et leurs distributions sont bimodales.

Le mécanisme de polymérisation n'a pas été clairement identifié mais plusieurs hypothèses ont été émises (Schéma 4). La polymérisation par CCTP n'est pas envisageable car les chaînes de polymères ne possèdent pas d'extrémités insaturées. Pareillement, les polymérisations par CMRP-TR et CMRP-TD ont été écartées car les masses molaires n'augmentent pas au cours de la réaction. Cela implique que la réaction de piégeage est irréversible ou que l'équilibre de la réaction est très fortement déplacé vers la formation du complexe de cobalt (III). De même, la réaction de transfert dégénératif n'a pas lieu ou sa constante de vitesse est trop faible pour qu'une évolution des masses molaires puisse être observée.

Le mécanisme le plus probable serait que le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  catalyserait la réaction de terminaison. La coloration des polymères indique la formation d'une espèce  $\text{PE-Co}(\text{acac})_2$ , bien que la liaison  $\text{Co-C}$  n'ait pu être observée par RMN. Les distributions de masses molaires montrent également que les PE synthétisés sont composés de deux types de polymère : probablement  $\text{P}_n\text{-Co}(\text{acac})_2$  et  $\text{P}_n\text{-P}_m$ .



**Schéma 4. Bilan sur les mécanismes réactionnels possibles en polymérisation radicalaire de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .**

Pour avoir de nouvelles indications sur le mécanisme de polymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , nous avons changé le système d'amorçage. D'après la littérature, en polymérisation du VAc, l'utilisation d'un oligomère de VAc terminé par une extrémité  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ( $\text{R}_{\text{PVAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$ ), comme amorceur radicalaire en présence de pyridine offrirait un meilleur contrôle qu'un mélange de V-70/ $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Dans notre cas, cela permettrait de démarrer la réaction avec un complexe de cobalt (III) préformé et d'observer si cela a un effet sur la polymérisation.

## II.2.4 Avec un $\text{Alkyl-Co}(\text{acac})_2$

Le  $\text{R}_{\text{PVAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$  est un mélange d'oligomères de VAc dont le degré de polymérisation moyen est de 4. La synthèse des  $\text{R}_{\text{PVAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$  nécessitant une expertise certaine, un partenariat a été mis en place avec l'équipe du Professeur Detrembleur, qui a contribué au développement de la CMRP en polymérisation du VAc et qui a donc fourni de l'amorceur.

L'utilisation du  $\text{R}_{\text{PVAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$  comme amorceur radicalaire implique des contraintes expérimentales supplémentaires par rapport au mélange amorceur/ $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Tout d'abord, sa synthèse n'est pas triviale et les quantités disponibles sont limitées. Il a donc fallu réduire la concentration en amorceur ce qui n'est pas idéal. De plus, sa liaison cobalt-carbone est labile à partir de 30 °C. Or, comme nous l'avons montré, la polymérisation de l'éthylène est très peu efficace en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  et cette efficacité diminue avec la température. Nous avons donc décidé de conserver 70 °C comme température de polymérisation, d'autant plus que la diminution de la concentration en amorceur devrait réduire les rendements. Cependant, cela nécessite une adaptation du protocole expérimental. L'introduction du  $\text{R}_{\text{PVAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$  dans le réacteur directement à 70 °C

conduit à sa décomposition immédiate, libérant ainsi une grande quantité de radicaux qui réagissent entre eux. Le rendement obtenu est alors pratiquement nul en polymérisation de l'éthylène.

La polymérisation de l'éthylène a ainsi été réalisée à 40 °C et sous 200 bar d'éthylène. 50 mL d'une solution de  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$  à 4,72 mmol/L dans le DMC a été utilisée pour amorcer la réaction. Après 2h, le réacteur est dégazé et refroidi. La moitié du milieu réactionnel est prélevé pour être analysé et remplacé par 25 mL de DMC. La pression et la température sont ensuite établies à 200 bar et 70 °C (Voir partie expérimentale pour plus de détails). La première partie du protocole est conçue pour transformer  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$  en oligopolyéthylènes terminés par une extrémité  $Co(acac)_2$  ( $R_{PVAc}-R_{PE}-Co(acac)_2$ ). La température de 40 °C permet une dégradation progressive du  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$ . Les oligoradicaux de PVAc libérés s'additionnent sur quelques unités éthylène avant d'être à nouveau piégés par le  $Co(acac)_2$ . La température étant probablement trop basse pour que la Co-C puisse se rompre, cette réaction est irréversible. L'augmentation de la température devrait ensuite permettre de fragiliser la liaison et de réamorcer la polymérisation. Les  $M_n$  et les dispersités des PE obtenus après chaque étape sont regroupées dans le Tableau 7. Les rendements ne sont pas indiqués car ils ne peuvent pas être déterminés avec ce protocole.

**Tableau 7. Polymérisation de l'éthylène amorcée par  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$ .**

Exp.	Références	Etape <sup>a</sup>	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}$ <sup>b</sup>	$M_n$ déconv (g/mol) [ $\bar{D}$ ] <sup>c</sup>
1	248 PE125	1	1 120	1.59	720 [1,7]
					1 490 [1,5]
2	250 PE127	2	1 800	2,33	900 [1,1]
					1 970 [1,1] 4 530 [1,4]

**a :** Etape 1 : 40 °C, 200 bar, 2h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] = 4,72$  mmol/L.

**Etape 2 :** 70 °C, 200 bar, 4h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] \approx 2,36$  mmol/L.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

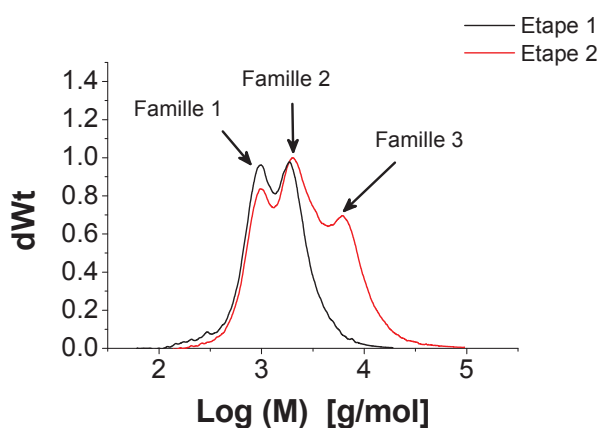
**c :** Déterminées par déconvolution.

La solution de  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$  dans le DMC est translucide et possède une coloration marron. A la fin de la première étape de la synthèse la fraction du milieu réactionnel récupérée est trouble et présente une coloration beige, ce qui indique la présence de PE en suspension. Lorsque le polymère de cette fraction est isolé sans prendre de précaution particulière, sa coloration change pour devenir légèrement verte. Ce changement de couleur indique la présence de complexe de cobalt (III) dans le polymère. A la fin de l'étape 2, les mêmes observations peuvent être faites sur l'aspect du milieu réactionnel et la couleur du PE.

Comme pour les essais avec le système V-70/ $Co(acac)_2$  à 40 °C, la distribution des masses molaires du PE récupéré à la fin de l'étape 1 est bimodale et relativement étroite (Figure 14). Avoir un complexe de cobalt (III) dès le début de la polymérisation conduirait pareillement à la production de deux PE de masses molaires différentes. Les  $M_n$  des deux familles de polymère ont été estimées à

partir de la déconvolution du chromatogramme. Comme précédemment, la famille 1 possède un  $M_n$  environ deux fois plus faible que celui de la famille 2.

Après la seconde étape à 70 °C, le PE présente une distribution de masses molaires trimodale (Figure 14). La superposition de son chromatogramme avec celui du PE récupéré à la fin de l'étape 1 permet d'identifier les deux familles de masses molaires les plus faibles. Elles correspondent parfaitement aux familles 1 et 2.



**Figure 14.** Comparaison des distributions des masses molaires des PE obtenus avec le  $R_{PVAc-Co(acac)_2}$  à la fin de chaque étape de la synthèse. Analyses effectuées en CES-TCB avec une calibration PE.

**Etape 1 :** 40 °C, 200 bar, 2h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc-Co(acac)_2}] = 4,72$  mmol/L.

**Etape 2 :** 70 °C, 200 bar, 4h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc-Co(acac)_2}] \approx 2,36$  mmol/L.

Pour confirmer que la production des trois familles de polymère n'est pas liée à l'arrêt et au redémarrage de la réaction, la polymérisation a été réalisée en deux étapes à 40 et 70 °C sans prélèvement du milieu réactionnel avant l'augmentation de la température. Cependant, comme l'augmentation de la température induit une augmentation de la pression, la première étape a dû être effectuée à une pression plus faible pour pouvoir atteindre 200 bar lors de la seconde étape.

La polymérisation de l'éthylène a ainsi été effectuée à 40 °C et sous 200 bar d'éthylène (étape 1). 50 mL d'une solution de  $R_{PVAc-Co(acac)_2}$  à 4,72 mmol/L dans le DMC a été utilisée pour amorcer la réaction. Après 30 minutes, la pression et la température sont passées à 200 bar et 70 °C (étape 2). La réaction est stoppée 4h après l'augmentation de ces deux paramètres. Le milieu réactionnel est récupéré sous argon et divisé en deux fractions. La moitié du milieu réactionnel est prélevé pour être analysé et remplacé par 25 mL de DMC. La pression et la température sont ensuite établies à 200 bar et 70 °C (étape 3, voir partie expérimentale pour plus de détails). Les caractéristiques des PE synthétisés sont regroupées dans le Tableau 8. Les rendements ne sont pas indiqués car ils ne peuvent pas être déterminés avec ce protocole.

**Tableau 8. Polymérisation de l'éthylène amorcée par  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$ .**

Exp.	Références	$M_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	$\bar{D}$ <sup>c</sup>	$M_n$ déconv (g/mol) [ $\bar{D}$ ] <sup>d</sup>
1 <sup>a</sup>	249 PE126	1 680	2,04	830 [1,7] 1 780 [1,4] 3 380 [2,1]
2 <sup>b</sup>	252 PE129	1 760	2,15	-

**a :** Etape 1 : 40 °C, 100 bar, 30 min, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] = 4,72$  mmol/L.

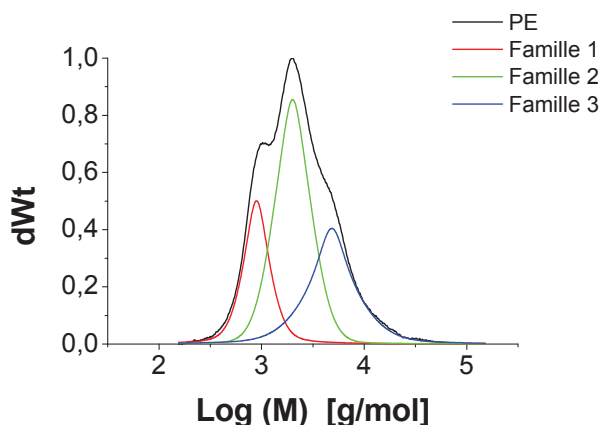
Etape 2 : 70 °C, 200 bar, 4h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] = 4,72$  mmol/L.

**b :** Etape 3 : 70 °C, 200 bar, 4h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] \approx 2,36$  mmol/L.

**c :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**d :** Déterminées par déconvolution.

A la fin de l'étape 1, le milieu réactionnel est trouble avec une légère couleur beige qui tourne progressivement au vert lorsqu'elle est exposée à l'oxygène de l'air. L'analyse par CES-TCB du PE synthétisé indique que sa distribution de masses molaires est trimodale (Figure 15). La formation de la famille 3 serait donc liée à l'augmentation de la température, et non pas à l'arrêt et au redémarrage de la réaction. En fin de polymérisation, le chromatogramme du polymère est identique à celui obtenu après l'étape 1 (chromatogramme non présenté sur la Figure 15).



**Figure 15. Distribution des masses molaires du PE obtenu avec le  $R_{PVAc}-Co(acac)_2$ . Analyses effectuées en CES-TCB avec une calibration PE.**

**Etape 1 :** 40 °C, 100 bar, 30 min, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] = 4,72$  mmol/L.

**Etape 2 :** 70 °C, 200 bar, 4h, DMC 50 mL,  $[R_{PVAc}-Co(acac)_2] = 4,72$  mmol/L.

En résumé, comme pour les mélange amorceur/ $Co(acac)_2$ , lorsqu'un  $Co(acac)_2$  pré-alkylé est utilisé à 40 °C pour amorcer la polymérisation de l'éthylène, le PE synthétisé est composé deux familles de polymère, les chaînes de polymères piégées par le  $Co(acac)_2$  et le produit de couplage. En revanche, une augmentation de la température jusqu'à 70 °C en cours de réaction conduit à la formation d'une nouvelle famille de polymère dont la nature n'est pas clairement établie.

## II.2.5 Copolymérisation statistique de l'éthylène et de l'acétate de vinyle

Jusqu'à présent nous avons montré que, dans nos conditions, l'homopolymérisation de l'éthylène ne peut pas être contrôlée par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  contrairement à celle du VAc. Pourtant, Detrembleur *et al.* sont parvenus à synthétiser des copolymères statistiques d'éthylène et de VAc. Les copolymères présentent des distributions de masses molaires monomodales et étroites ( $\bar{D} = 1,14$ ).<sup>10</sup> Cette copolymérisation a été réalisée à 30 °C et à faible pression (moins de 3 bar d'éthylène) en utilisant le  $\text{R}_{\text{PVAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$  pour amorcer et contrôler la réaction. La réaction a également été tentée à partir du mélange V-70/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  mais ne semble pas contrôlée ( $\bar{D} = 2,4$ ), et aucune information n'a donnée sur l'allure de la distribution des masses molaires. La différence d'efficacité entre les deux systèmes d'amorçage n'a cependant pas été expliquée. Dans la continuité de ces travaux nous avons remplacé une partie du DMC par du VAc et évalué l'impact sur le mécanisme de (co)polymérisation de l'éthylène à moyenne pression en présence du  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .

Une cinétique de copolymérisation statistique de l'éthylène et du VAc a été effectuée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène dans 50 mL d'un mélange DMC/VAc avec un ratio volumique de 1/1. La réaction a été amorcée par 50 mg d'AIBN et un ratio AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  de 3/1 a été utilisé. Les copolymères statistiques synthétisés, EVA, ont été caractérisés par RMN et CES-TCB. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 9 (expériences 1 à 3).

**Tableau 9. Copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .<sup>a</sup>**

Exp.	Références	Tps. (h)	DMC/VAc (mL/mL)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	VAc (%) <sup>c</sup>
1	191 Copo41	1	25/25	0,52	4 850	4,06	21
2	173 Copo29	2	25/25	1,29	6 550	4,41	21
3	171 Copo27	4	25/25	3,14	8 440	5,71	21
4	176 Copo31	2	45/5	0,44	6 800	4,50	5
5	172 Copo28	4	45/5	1,07	6 400	5,60	5
6	177 Copo32	6	45/5	1,41	6 450	6,35	5
7	178 Copo33	2	45/5	1,54	15 300	2,15	NA
8	180 Copo34	6	45/5	4,30	14 700	3,65	NA

**a :** 70 °C, 200 bar, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2 = 3/1$ .

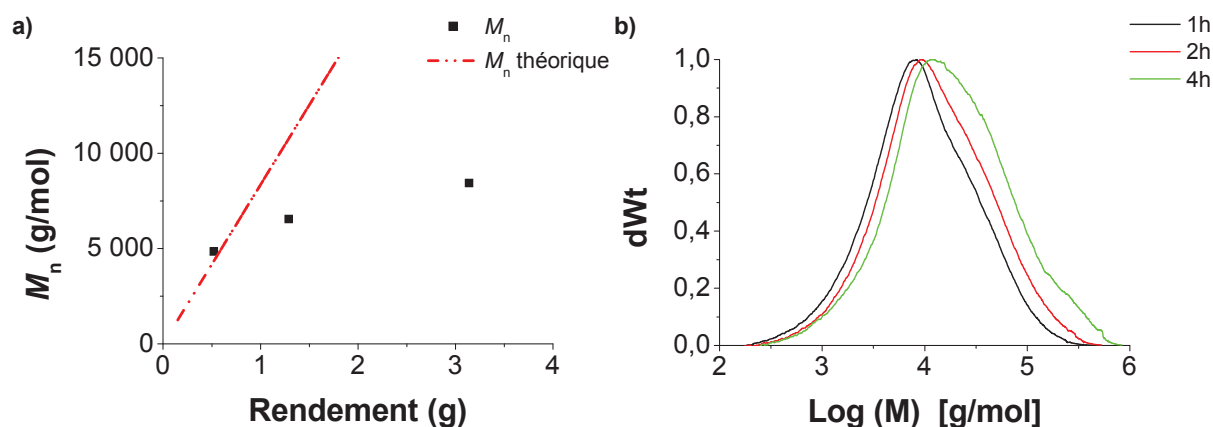
**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Pourcentages molaires de VAc dans les copolymères. Déterminés par RMN.

Comme pour l'homopolymérisation de l'éthylène, aucune période d'inhibition n'est observée en copolymérisation. En revanche, le remplacement de 50% volumique du DMC par du VAc conduit à une augmentation considérable des rendements (3,14 g en 4h). Ceux-ci sont effectivement dix fois supérieurs à ceux obtenus en homopolymérisation de l'éthylène dans les mêmes conditions (0,29 g, expériences 1 et 2 du Tableau 2).



En présence d'acétate de vinyle, les masses molaires augmentent au cours de la réaction et les distributions s'élargissent. La Figure 16-a qui représente l'évolution des masses molaires en fonction des rendements indique que cette évolution n'est pas linéaire. En début de polymérisation, les  $M_n$  augmentent rapidement et correspondent aux valeurs théoriques, puis s'en éloignent après 1 h de réaction. Cette figure met aussi en évidence le fait que les masses molaires mesurées par CES sont inférieures aux masses molaires théoriques (calculées à partir de l'hypothèse qu'il n'y aurait qu'une seule chaîne de polymère par  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ). Le nombre de chaînes de polymères serait donc supérieur au nombre de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .



**Figure 16. Copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (70 °C, 200 bar, DMC 25 mL, VAc 25 mL, AIBN 50 mg, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  = 3/1).**

**a) Evolution des  $M_n$  en fonction du rendement.**

**b) Evolution des distributions de masses molaires au cours de la réaction.**

La Figure 16-b représente l'évolution des distributions de masses molaires au cours de la réaction. Comme pour l'homopolymérisation de l'éthylène, les distributions ne sont pas monomodales. Un épaulement est visible au niveau des masses molaires élevées. De plus, les dispersités ( $\bar{D} > 4$ ) sont très supérieures à celles mesurées en homopolymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ( $\bar{D} \approx 2$ ).

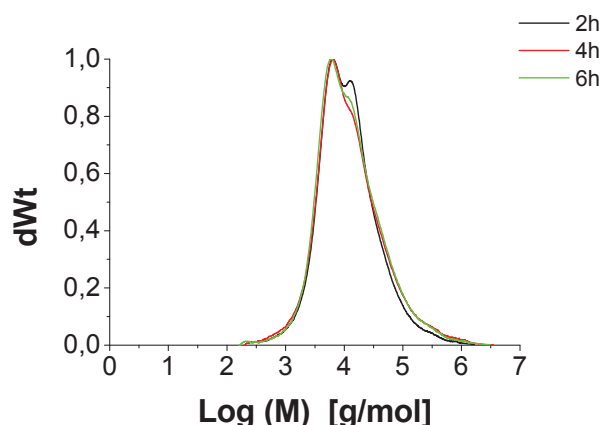
En résumé, la présence d'une grande quantité de VAc dans le milieu réactionnel semble perturber le mécanisme de polymérisation. La polymérisation est accélérée et les polymères synthétisés ont des masses molaires qui augmentent légèrement avec le temps de réaction. Cependant la polymérisation ne peut pas être considérée comme contrôlée à cause des dispersités trop élevées. Ces résultats corroborent donc ceux de la littérature à plus basse pression.<sup>10</sup>

Une cinétique de copolymérisation a également été réalisée dans un milieu moins riche en VAc, ou seulement 10 % volumique du DMC a été remplacé. Le reste des conditions de polymérisation a été conservé (70 °C, 200 bar, 50 mL de solvant, 50 mg d'AIBN, AIBN/ $\text{Co}(\text{acac})_2$  de 3/1). Les caractéristiques des EVA correspondant sont regroupées dans le Tableau 9 (expériences 4 à 6). La copolymérisation par FRP de l'éthylène et du VAc a également été réalisée dans les mêmes conditions pour servir de point de comparaison (expériences 7 et 8).



Sans surprise, en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , les rendements sont inférieures à ceux obtenus en polymérisation par FRP. Cependant la vitesse de polymérisation est intermédiaire entre l'homopolymérisation de l'éthylène et la copolymérisation dans un milieu plus riche en VAc. Les rendements sont 3 à 4 fois supérieurs à ceux obtenus en homopolymérisation de l'éthylène.

L'analyse CES-TCB des EVA indique que les polymères ont des masses molaires supérieures à celles des PE synthétisés dans les mêmes conditions et que celles-ci restent constantes au cours de la polymérisation. Les chromatogrammes montrent également que les distributions de masses molaires sont larges ( $\mathcal{D} > 4$ ) et bimodales (Figure 17). En revanche, en copolymérisation par FRP, les distributions de masses molaires sont monomodales.



**Figure 17.** Evolution des distributions de masses molaires au cours de la copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (70 °C, 200 bar, DMC 45 mL, VAc 5 mL, AIBN 50 mg,  $\text{AIBN}/\text{Co}(\text{acac})_2 = 3/1$ ).

Ainsi l'ajout d'acétate de vinyle, dans les conditions de réaction utilisées, ne permettrait pas d'obtenir une polymérisation contrôlée. Cependant sa présence modifie le mécanisme de polymérisation. Logiquement, plus le milieu est pauvre en VAc, plus la copolymérisation ressemble à l'homopolymérisation de l'éthylène. Les masses molaires restent constantes au cours de la réaction et leurs distributions sont bimodales. Le mécanisme proposé pour l'homopolymérisation de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  serait donc toujours valable. L'augmentation des dispersités pourrait cependant indiquer un affaiblissement de la liaison Co-C et donc une croissance plus hétérogène des chaînes de polymères. En effet, si l'unité portant le groupement  $\text{Co}(\text{acac})_2$  est un VAc la BDE devrait être suffisamment basse pour permettre la thermolyse de la liaison Co-C.

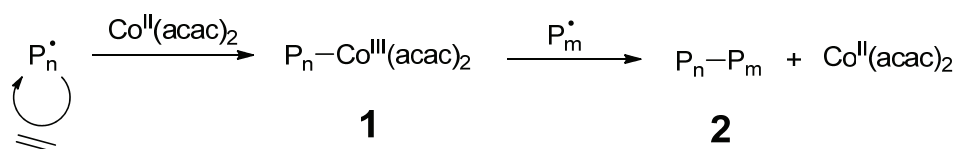
A l'inverse, en enrichissant le milieu en VAc, la réaction se rapproche de l'homopolymérisation du VAc. Les masses molaires augmentent au cours de la réaction et la présence d'une seconde famille de polymère est moins marquée. Le mécanisme de polymérisation est donc probablement intermédiaire entre la CMRP et celui proposé.

## II.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'utilisation du  $\text{Co}(\text{acac})_2$  pour contrôler la polymérisation de l'éthylène. Malgré les performances rapportées avec d'autres monomères non-activés, le contrôle de la polymérisation en éthylène n'a pu être obtenu. En effet, les PE synthétisés possèdent des masses molaires qui restent constantes tout au long de la réaction et dont les distributions sont bimodales, ce qui ne correspond pas à une polymérisation par CMRP.

Pour identifier le mécanisme de polymérisation, nous avons fait varier successivement plusieurs paramètres. Nous avons ainsi pu observer qu'une diminution de la concentration en  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ou une augmentation de la pression engendre un accroissement des  $M_n$  et des rendements, sans modifier l'aspect des distributions de masses molaires. Nous avons également remarqué qu'une augmentation de la température se traduit par un accroissement des  $M_n$  et des rendements, ainsi qu'une modification des distributions de masses molaires, au-delà de 70 °C.

Au vu de ces résultats, nous avons écarté tous les mécanismes de polymérisation connus pour les complexes de cobalt (CMRP et CCTP). Nous avons également confirmé que le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ne permet pas d'amorcer la polymérisation de l'éthylène selon un mécanisme de coordination/insertion. Un nouveau mécanisme de polymérisation a donc été proposé, dans lequel le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  serait à la fois un piège à radicaux et un agent de couplage (Schéma 5). La liaison Co-C serait trop stable pour que la réaction d'addition des radicaux propagateurs sur le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  puisse être réversible. L'addition d'un second radical sur l'espèce **1** conduirait au couplage des deux chaînes de polymères, au lieu d'un échange sur le cobalt, comme c'est le cas pour une réaction de transfert dégénératif. Ce mécanisme permettrait d'expliquer la baisse de vitesse de polymérisation, la stabilité des masses molaires et la formation de polymères différents (**1** et **2**). Cependant une étude mécanistique doit encore être réalisée pour valider ce mécanisme. D'autres mécanismes devront également être envisagés comme l'interaction de deux complexes alkylés (**1**) qui pourrait également conduire à la formation du produit de couplage **2**.



**Schéma 5. Mécanisme de couplage en polymérisation radicalaire de l'éthylène en présence de  $\text{Co}(\text{acac})_2$ .**

L'utilisation d'autres métaux et d'autres ligands est également envisagée. Les complexes de cobalt ne sont pas les seuls métaux capables de piéger réversiblement des radicaux. Par exemple des complexes de tellure,<sup>21</sup> de fer<sup>22</sup> et de vanadium<sup>23</sup> ont été utilisés avec plus ou moins de succès pour contrôler la polymérisation du VAc (voir la partie I.4.3.1b du Chapitre I). Certains complexes de nickel présentent également la capacité de s'oxyder en piégeant temporairement des radicaux,<sup>24</sup> même

si leur utilisation en polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes organométalliques (OMRP ou *Organometallic Mediated Radical Polymerization* en anglais) n'a jamais été rapporté à notre connaissance.

Dans ce cadre, nous avons commencé une étude préliminaire sur l'effet du bis(acétylacétonate) de nickel,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , et de bis(acétylacétonate) de fer,  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ , en polymérisation radicalaire de l'éthylène. Le changement de métal conduit une modification de la vitesse de polymérisation (cobalt < nickel < fer) et de l'aspect des distributions de masses molaires (Figure 18). La distribution de masses molaires avec  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  est élargie ( $\bar{D} = 2,10$ ) mais reste bimodale comme le montre l'épaule visible au niveau des faibles masses molaires. En présence de  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ , la distribution est encore plus large ( $\bar{D} = 3,02$ ) et ressemble à celle observée en polymérisation par FRP. Le changement du métal impacterait donc le mécanisme de polymérisation, probablement en modifiant la force de la liaison métal-carbone.

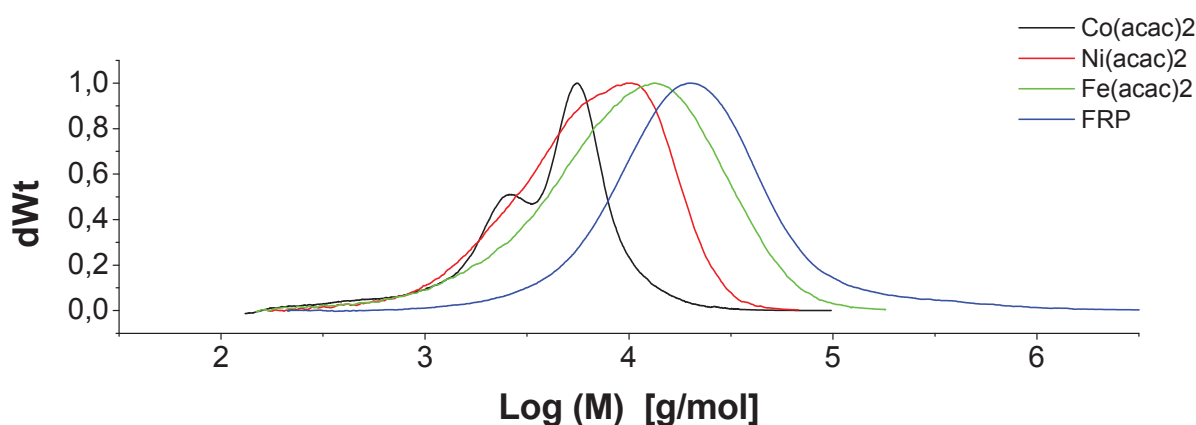


Figure 18. Comparaison des distributions de masses molaires des PE produits en présence de différents bis(acétylacétonate) métalliques (70 °C, 200 bar, AIBN 50 mg, AIBN/métal = 3/1, 2h).

## II.4 Références bibliographiques

1. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, (17), 7943-7944.
2. Wayland, B. B.; Peng, C.-H.; Fu, X.; Lu, Z.; Fryd, M. *Macromolecules* **2006**, 39, (24), 8219-8222.
3. Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jérôme, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (7), 1101-1104.
4. Maria, S.; Kaneyoshi, H.; Matyjaszewski, K.; Poli, R. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, (9), 2480-2492.
5. Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, (3), 211-239.
6. Peng, C.-H.; Scricco, J.; Li, S.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2368-2373.

7. Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, R.; Jérôme, C.; Detrembleur, C., Key Role of Metal-Coordination in Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate. In *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP*, American Chemical Society: 2009; Vol. 1024, pp 131-147.
8. Debuigne, A.; Michaux, C.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, (25), 7623-7637.
9. Debuigne, A.; Willet, N.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7111-7118.
10. Bryaskova, R.; Willet, N.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (12), 2532-2542.
11. Peng, C.-H.; Li, S.; Wayland, B. B. *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (11), 5039-5046.
12. Wayland, B. B.; Basicckes, L.; Mukerjee, S.; Wei, M. L.; Fryd, M. *Macromolecules* **1997**, 30, (26), 8109-8112.
13. Hurtgen, M.; Debuigne, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (2), 886-894.
14. Debuigne, A.; Champouret, Y.; Jérôme, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, (13), 4046-4059.
15. Grau, E. Polymerization of ethylene: from free radical polymerization to hybrid radical/catalytic polymerization. Université Claude Bernard - Lyon 1, Villeurbanne, 2010.
16. Grau, E.; Broyer, J. P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (10), 2328-2333.
17. Debuigne, A.; Caille, J.-R. I.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5452-5458.
18. Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, 32, (5), 1620-1625.
19. Schröder, K.; Konkolewicz, D.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Organometallics* **2012**, 31, (22), 7994-7999.
20. Fawcett, E. W.; Gibson, R. O.; Perrin, M. W. Polymerization of olefins. US 2153553, 1939.
21. Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Kobayashi, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2006**, 39, (14), 4671-4679.
22. Xue, Z.; Poli, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, (16), 3494-3504.
23. Allan, L. E. N.; Cross, E. D.; Francis-Pranger, T. W.; Hanhan, M. E.; Jones, M. R.; Pearson, J. K.; Perry, M. R.; Storr, T.; Shaver, M. P. *Macromolecules* **2011**, 44, (11), 4072-4081.
24. Leblanc, A.; Grau, E.; Broyer, J. P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Macromolecules* **2011**, 44, (9), 3293-3301.



**Chapitre III :**  
**Polymérisation radicalaire**  
**contrôlée de l'éthylène**  
**par RAFT**



# Chapitre III : Polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par RAFT

<b>III.1</b>	<b>Polymérisation par RAFT.....</b>	<b>III-136</b>
III.1.1	Réactivité des agents de transfert.....	III-136
III.1.2	Choix de l'agent de transfert .....	III-138
<b>III.2</b>	<b>Contrôle de l'homopolymérisation de l'éthylène par le xanthate de <i>O</i>-éthyle .....</b>	<b>III-140</b>
III.2.1	Cinétique de polymérisation .....	III-141
III.2.2	Extension de chaînes.....	III-147
a)	Extension de PE à l'aide d'éthylène .....	III-147
b)	Extension de PE à l'aide d'acétate de vinyle .....	III-149
c)	Extension de PVAc à l'aide d'éthylène .....	III-151
III.2.3	Conclusion .....	III-156
<b>III.3</b>	<b>Contrôle de la copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par le xanthate de <i>O</i>-éthyle .....</b>	<b>III-157</b>
III.3.1	Cinétiques de copolymérisation.....	III-157
a)	EVA contenant 2 % d'acétate de vinyle .....	III-157
b)	EVA contenant 10 % d'acétate de vinyle .....	III-161
c)	EVA contenant 80 % d'acétate de vinyle .....	III-162
d)	Autres compositions de copolymères.....	III-165
e)	Conclusion .....	III-165
III.3.2	Extension de chaînes.....	III-166
a)	Extension à l'aide d'acétate de vinyle.....	III-166
b)	Extension à l'aide d'éthylène.....	III-169
c)	Extension à l'aide d'un mélange d'éthylène et d'acétate de vinyle .....	III-170
III.3.3	Conclusion .....	III-171
<b>III.4</b>	<b>Changement d'agent de transfert.....</b>	<b>III-172</b>
III.4.1	Utilisation des trithiocarbonates .....	III-172
III.4.2	Utilisation du xanthate de <i>O</i> -méthyle .....	III-175
III.4.2.1	Cinétique de polymérisation.....	III-175
III.4.2.2	Extension de chaînes .....	III-178
a)	DMC comme solvant de polymérisation.....	III-178
b)	TCB comme solvant de polymérisation.....	III-180
III.4.2.3	Conclusions .....	III-181
III.4.3	Utilisation du <i>N</i> -méthyl(phényl)-dithiocarbamate.....	III-181
<b>III.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>III-185</b>
<b>III.6</b>	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>III-187</b>



La polymérisation par RAFT (*Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*) est basée sur l'utilisation d'agents de transfert. Plusieurs familles d'agents de transfert existent et chacune d'entre elles est spécialisée dans le contrôle d'une gamme de monomères. Nous allons tout d'abord nous intéresser à la réactivité des agents de transfert couramment utilisés en polymérisation par RAFT pour identifier le plus adapté à la polymérisation de l'éthylène. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'utilisation de l'agent de transfert sélectionné en homopolymérisation de l'éthylène et en copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VAc). La gamme d'agents de transfert testés en polymérisation de l'éthylène est ensuite élargie dans la dernière partie.

## III.1 Polymérisation par RAFT

### III.1.1 Réactivité des agents de transfert

La polymérisation par RAFT est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée basée sur l'utilisation de composés thiocarbonylthio comme agents de transfert. Son mécanisme, déjà présenté dans le Chapitre I, est rappelé dans le Schéma 1. Une des clés de cette technique de polymérisation est le choix de l'agent de transfert, aussi appelé agent RAFT. Il existe quatre grandes familles de composés thiocarbonylthio qui se distinguent par la nature chimique du groupement stabilisant **Z** (Figure 1) : les dithioesters, les trithiocarbonates, les xanthates (ou dithiocarbonates) et les dithiocarbamates. Chaque agent de transfert possède une réactivité propre qui dépend de ses groupements **Z** et **R**. Celle-ci doit être adaptée à celle du monomère polymérisé afin d'obtenir un équilibre rapide d'addition/fragmentation, et ainsi contrôler efficacement la polymérisation.

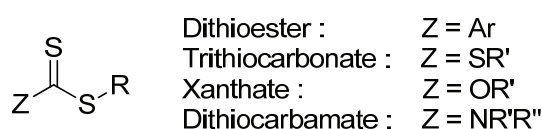
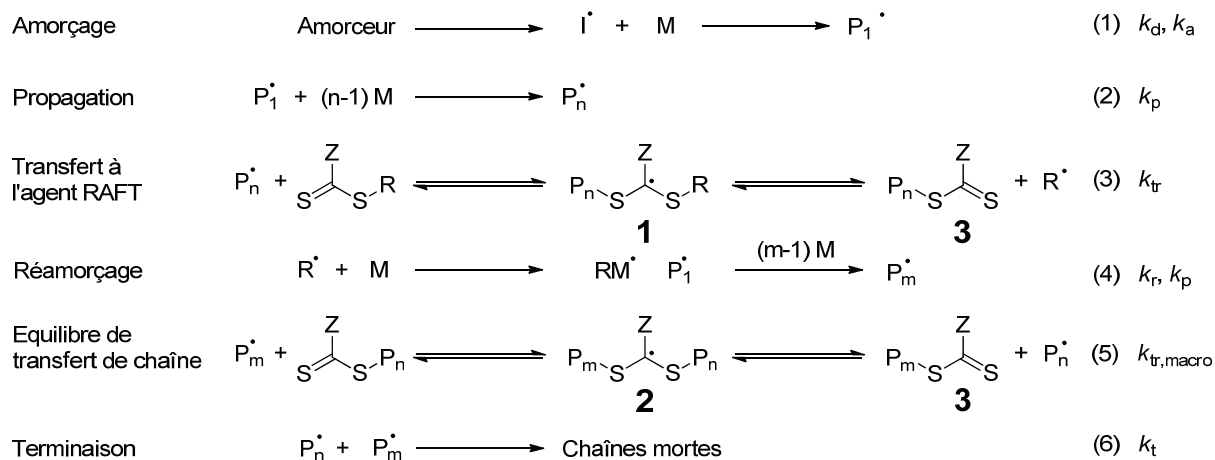


Figure 1. Structures générales des quatre familles principales d'agents RAFT.

La vitesse d'addition d'un radical sur un agent RAFT dépend de la réactivité du radical propagateur vis-à-vis de la double liaison carbone-soufre (C=S). L'activation de cette dernière vis-à-vis de l'attaque radicalaire est obtenue essentiellement par le groupement **Z**. Les effets de résonance, électro-attracteurs et d'encombrement stérique permettent d'ajuster la réactivité de la double liaison C=S en fonction du monomère polymérisé.<sup>1</sup> Les groupements **Z** capables de former un système conjugué avec la double liaison C=S, comme les phényles, activent cette dernière. Les groupements électro-attracteurs, comme les halogènes, activent également la double liaison C=S. Enfin, l'encombrement stérique du groupement **Z** augmente jusqu'à un certain point la réactivité de l'agent RAFT. L'étude en polymérisation du styrène de plusieurs agents de transfert possédant le même

groupement **R** a permis d'établir une hiérarchisation des groupements **Z** pour leur effet sur la constante de transfert<sup>2</sup> : aryle > thioalkyle ≈ pyrrole > aryloxy > amido > alkoxy > dialkyle amino.



**Schéma 1. Mécanisme général de la polymérisation par RAFT.**

L'addition d'un radical sur un groupement thiocarbonylthio conduit à la formation des radicaux intermédiaires **1** ou **2** (Schéma 1). Ce radical est majoritairement stabilisé par son groupement **Z** grâce aux effets d'encombrement et électro-attracteur.<sup>1,3</sup> Plus la double liaison C=S est activée par le groupement **Z**, plus le radical intermédiaire est stabilisé. Une forte activation de la part du groupement stabilisant **Z** est nécessaire pour obtenir une addition rapide, mais une trop forte stabilisation du radical intermédiaire peut induire des effets secondaires néfastes pour le contrôle de la polymérisation, comme une inhibition en début de réaction et une diminution de la vitesse de polymérisation en comparaison d'une polymérisation radicalaire conventionnelle (FRP ou *Free Radical Polymerization* en anglais) réalisée dans les mêmes conditions.

De manière générale, les raisons de cette baisse de la vitesse de polymérisation ne sont pas clairement établies.<sup>4</sup> Deux hypothèses s'affrontent depuis plus de 10 ans pour expliquer ce phénomène. Certains groupes envisagent qu'une fragmentation lente du groupement partant puisse conférer une durée de vie non négligeable aux radicaux intermédiaires, réduisant ainsi la quantité de radicaux actifs en polymérisation.<sup>5</sup> Par ailleurs, d'autres groupes supposent que le radical intermédiaire puisse subir des réactions de terminaison réversibles ou irréversibles.<sup>6-10</sup> Cependant, la vue la plus juste est sûrement un mélange de ces deux hypothèses.<sup>11</sup>

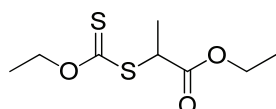
La fragmentation du radical intermédiaire est une autre réaction importante du mécanisme de la polymérisation par RAFT. Celle-ci se produit généralement au niveau de la liaison S-R. En effet, les groupements stabilisants **Z** des agents RAFT ne comportent généralement pas de liaisons fragiles. Par exemple, pour les xanthates, la liaison carbone-oxygène (C-O) est plus forte que la liaison carbone-soufre (C-S).<sup>12</sup> La vitesse de cette réaction est impactée à la fois par le groupement **Z** et par le groupement **R**. Une forte stabilisation du radical intermédiaire induite par **Z** ralentit la fragmentation.<sup>13</sup> A l'inverse, l'encombrement stérique et la stabilisation des radicaux **R**<sup>•</sup> favorise la fragmentation.

Pour que la réaction de transfert à l'agent RAFT soit efficace, la fragmentation doit se produire préférentiellement au niveau du groupement partant **R**. Le radical **R**<sup>•</sup> doit donc être plus stable que les radicaux propagateurs (**P<sub>n</sub>**<sup>•</sup>). Cependant, il doit également être capable de réamorcer efficacement la polymérisation. L'étude en polymérisation du styrène de plusieurs agents de transfert possédant le même groupement **Z** a permis d'établir une hiérarchisation des groupements **R** pour leur effet sur la constante de transfert<sup>14</sup> : C(Me)-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CN > C(Me)<sub>2</sub>CN ≈ C(Me)<sub>2</sub>Ph > C(Me)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>Et > C(Me)<sub>2</sub>CONH-alkyl > C(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub> ≈ CH(Me)Ph > C(Me)<sub>3</sub> ≈ CH<sub>2</sub>Ph.

### III.1.2 Choix de l'agent de transfert

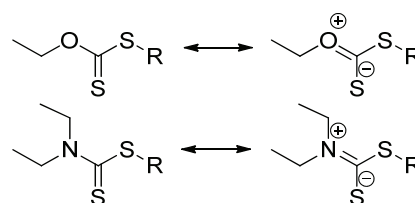
La réactivité d'un agent RAFT doit être ajustée à celle du monomère polymérisé en sélectionnant correctement ses groupements stabilisants et partants. La polymérisation des monomères dit « activés », comme les méthacrylates ou les monomères styréniques, est contrôlée efficacement par les agents RAFT dont la double liaison C=S est fortement activée (dithioesters et trithiocarbonates). A l'inverse, le contrôle de la polymérisation des monomères « non-activés », comme les esters ou amides vinyliques, nécessite l'utilisation d'agents RAFT dont la double liaison C=S est moins activée (xanthates et dithiocarbamates). Le groupement **R** doit être choisi pour qu'il soit plus stable que les radicaux propagateurs tout en étant capable de réamorcer la polymérisation. A cause de ces différences de réactivités, chaque agent de transfert ne peut contrôler qu'une gamme limitée de monomères.

Par exemple, les xanthates sont des bons agents de transfert pour la polymérisation du VAc.<sup>15-19</sup> La première polymérisation contrôlée de ce monomère a d'ailleurs été rapportée avec le xanthate décrit dans la Figure 2.<sup>20</sup> En revanche, ces agents RAFT sont généralement inertes vis-à-vis de la polymérisation du styrène, et donc incapables de la contrôler.<sup>21</sup> Le même phénomène se produit avec les *N*-dialkyl-dithiocarbamates. Cette inertie a été expliquée par leur capacité à adopter une forme zwitterionique (Schéma 2).<sup>2, 6</sup> Cet équilibre modifie effectivement la réactivité de la double liaison C=S vis-à-vis des radicaux propagateurs. Néanmoins, en substituant les chaînes alkyles, portées par l'oxygène ou l'azote du groupement stabilisant, par des fonctions capables de délocaliser le doublet non-liant de l'azote ou de l'oxygène, il a été démontré qu'un bon contrôle de la polymérisation du styrène peut être obtenu.<sup>22, 23</sup>



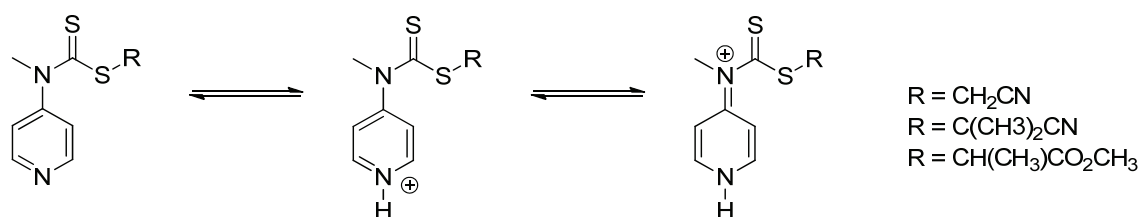
2-((éthoxycarbonothioyl)thio)propanoate de O-éthyle

**Figure 2. Structure du premier agent RAFT utilisé pour contrôler efficacement la polymérisation de l'acétate de vinyle.**



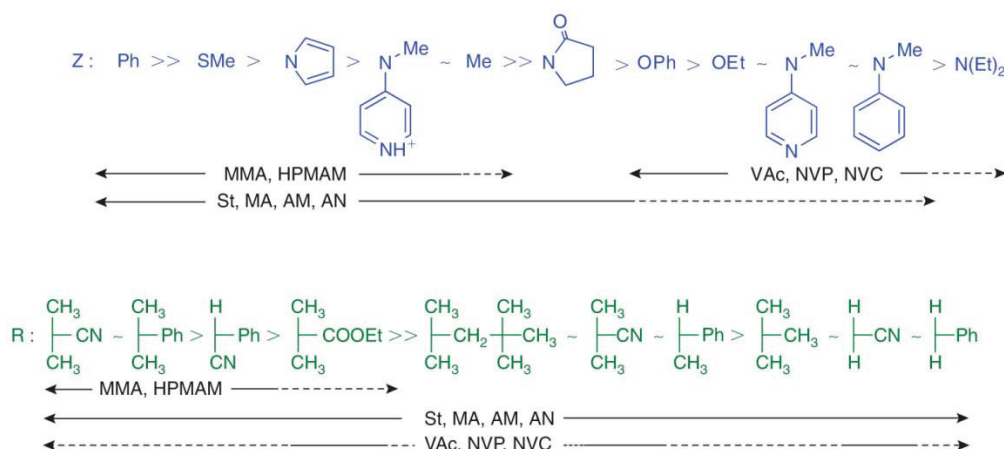
**Schéma 2. Equilibres des formes mésomères adoptées par les xanthates et les dithiocarbamates.**

Ainsi la synthèse de copolymères à blocs dont les segments sont composés successivement de polymères de monomères activés et non-activés est très difficile à réaliser en utilisant uniquement la polymérisation par RAFT. Cependant, la création d'une nouvelle gamme de dithiocarbamates « commutables », capables de contrôler la polymérisation des monomères activés et non-activés, a été récemment rapportée.<sup>24, 25</sup> Le groupement stabilisant de ces agents de transfert est une fonction *N*-(4-pyridinyl)-*N*-méthyle (Figure 3). Lorsqu'ils sont utilisés dans les conditions classiques de polymérisation, ces agents RAFT peuvent contrôler la polymérisation du VAc, de la *N*-vinylpyrrolidone ou du *N*-vinylcarbazole. Cependant lorsque la réaction est réalisée en milieu acide, la protonation du groupement pyridinyle modifie les propriétés électroniques du groupement **Z** : le caractère zwitterionique du dithiocarbamate est réduit, ce qui augmente la réactivité de la liaison C=S. Dans ces conditions, la polymérisation des monomères non-activés n'est plus contrôlée, mais celle des monomères activés le devient. En conséquence, des copolymères à blocs, par exemple poly(acrylate de méthyle)-*b*-poly(acétate de vinyle), ont pu être synthétisés en « commutant » la capacité de contrôle de l'agent RAFT. Il faut cependant noter que le monomère non-activé doit être polymérisé en dernier car le polymère résultant est un moins bon groupement partant que le polymère à base du monomère activé.



**Figure 3. Structure des dithiocarbamates commutables**

En résumé, le choix de l'agent de transfert est un point critique en polymérisation par RAFT. Celui-ci doit être adapté au monomère polymérisé. La Figure 4 résume les familles de monomères polymérisables pour chaque famille d'agents RAFT.<sup>26</sup>



**Figure 4. Classement général des groupements stabilisants et partants des agents RAFT en fonction des grandes familles de monomères polymérisables par voie radicalaire.<sup>26</sup>**

Le contrôle de la polymérisation radicalaire par RAFT de l'éthylène n'a que très peu été étudié. Sur la base de simulations visant à identifier les agents RAFT adéquats pour la contrôler,<sup>27</sup> le groupe de Bush est le seul à avoir rapporté l'utilisation d'un agent de transfert pour lequel le groupement **Z** est un halogène (chlore ou fluore) et le groupement **R** est un isopropyle.<sup>28</sup> Les polymérisations effectuées en présence de ces agents RAFT, réalisées à haute pression (2 000 bar) et haute température (> 150 °C), conduisent à un léger rétrécissement des distributions de masses molaires ( $\bar{D} = 2,9$ ) comparé aux polymérisations menées en absence d'agent de transfert ( $\bar{D} = 3,5$ ). Par ailleurs, l'évolution des masses molaires en fonction du temps n'est pas linéaire, si bien qu'il est difficile de considérer la polymérisation comme contrôlée.

Pour ce travail, nous avons choisi une approche différente pour choisir l'agent RAFT. L'éthylène fait parti des monomères non-activés comme cela a été mentionné dans le Chapitre I (partie I.4). Nous donc avons choisi d'étudier les agents RAFT efficaces en polymérisation d'autres monomères non activés comme le VAc ou de la *N*-vinylpyrrolidone : les xanthates et les dithiocarbamates.

## III.2 Contrôle de l'homopolymérisation de l'éthylène par le xanthate de *O*-éthyle

La polymérisation radicalaire de l'éthylène a été étudiée en présence du *S*-2-méthoxy-2-oxoéthylthiocarbonate de *O*-éthyle (Figure 5), qui sera appelé plus simplement *xanthate de O-éthyle* ou *XO-Et*. Nous avons choisi d'étudier cet agent RAFT, dans un premier temps, pour son efficacité en polymérisation par RAFT du VAc<sup>29</sup> et la simplicité de sa synthèse réalisable à partir de deux produits commerciaux.

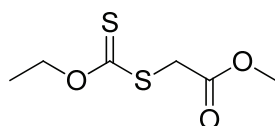


Figure 5. Structure du xanthate de *O*-éthyle (XO-Et).

Dans cette partie, nous allons évaluer l'efficacité du XO-Et pour contrôler la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Pour cela, une cinétique de polymérisation a été effectuée. L'évolution des masses molaires et des dispersités au cours de la réaction seront discutées. Dans une seconde étape, les polyéthylènes (PE) synthétisés par RAFT seront étendus par un bloc de PE ou de poly(acétate de vinyle) (PVAc). La qualité de l'extension de chaîne permettra ainsi de quantifier la fonctionnalisation des chaînes de PE formées pendant la première étape.

### III.2.1 Cinétique de polymérisation

Une cinétique de polymérisation radicalaire de l'éthylène en présence du XO-Et a été réalisée à 70 °C, dans 50 mL de carbonate de diméthyle (DMC) et sous 200 bar d'éthylène. L'amorçage de la réaction a été obtenu par la décomposition thermique de 50 mg du *N,N*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN). La quantité de XO-Et a été fixée à 10 équivalents par rapport à la quantité d'AIBN. La pression, la température et la quantité d'AIBN correspondent aux conditions de polymérisation utilisées durant la thèse d'Etienne Grau sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène<sup>30</sup> et les travaux présentés dans le Chapitre II sur la polymérisation par CMRP de l'éthylène. Le DMC a été sélectionné comme solvant de polymérisation car il est peu transférant et active efficacement la polymérisation radicalaire de l'éthylène.<sup>31</sup> Enfin, la quantité du XO-Et a été choisie afin de limiter le nombre de chaînes mortes issues de la réaction d'amorçage.

Le Tableau 1 (expériences 1 à 5) récapitule les rendements (Rdt.), les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), les dispersités ( $D = M_w / M_n$ ), les températures de fusion ( $T_f$ ) et les taux de cristallinité (Crist.) des polymères pour chaque point de la cinétique. Une cinétique de polymérisation par FRP de l'éthylène, c'est-à-dire en l'absence d'agent RAFT, a également été réalisée dans les mêmes conditions pour servir de point de comparaison. Les caractéristiques des polymères correspondant sont également reportées dans le Tableau 1 (expériences 6 à 13).

**Tableau 1. Homopolymérisations par RAFT, en présence du XO-Et, et par FRP de l'éthylène.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	Technique	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$D^b$	$M_n$ Théo. (g/mol) <sup>c</sup>	%SO (%) <sup>d</sup>	$T_f^e$ (°C)	Crist. <sup>e</sup> (%)
1	202 PE106	RAFT	1	0,59	240	2,0	390	91	-	-
2	218 PE109	RAFT	2	1,53	550	1,7	720	80	103	44
3	217 PE108	RAFT	3	2,36	990	1,4	990	69	104	28
4	201 PE105	RAFT	4	3,53	1 500	1,5	1 390	57	114	59
5	203 PE107	RAFT	7	5,76	1 980	1,9	2 080	31	116	48
6	68 PE39	FRP	0,25	0,03	14 100	1,7	-	-	119	52
7	67 PE38	FRP	0,5	0,09	13 800	1,8	-	-	119	51
8	59 PE35	FRP	1	0,42	13 700	2,1	-	-	119	48
9	158 PE98	FRP	2	1,06	12 900	3,5	-	-	119	47
10	269 PE137	FRP	3	1,71	12 100	4,6	-	-	NA	NA
11	197 PE103	FRP	4	2,82	16 600	9,7	-	-	119	51
12	137 PE84	FRP	6	4,37	16 500	10,0	-	-	118	48
13	269 PE132	FRP	7	4,91	15 800	7,6	-	-	NA	NA

**a :** RAFT : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.

**FRP :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :**  $M_n$  théoriques calculées à partir de l'Equation 1 du Chapitre I (partie I.4.2.2).

**d :** Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

**e :** Déterminés par DSC.

La Figure 6-a compare les cinétiques de polymérisation de l'éthylène par RAFT et par FRP réalisées dans les mêmes conditions. D'après cette figure, la vitesse de polymérisation n'est pas impactée par la présence du XO-Et. Les réactions d'addition-fragmentation sur les fonctions xanthate sont donc rapides.

Sans surprise, en polymérisation par FRP, les masses molaires sont constantes tout au long de la réaction et leurs distributions sont larges. La faible variation de  $M_n$  mesurée provient de l'élargissement des distributions. A l'inverse, en présence du XO-Et, on observe une augmentation linéaire des masses molaires avec l'augmentation du rendement (Figure 6-b et c). De surcroît, les masses molaires mesurées par chromatographie d'exclusion stérique dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 150 °C (CES-TCB) sont en accord avec les masses molaires théoriques. Il est important de rappeler que les résultats présentés ici sont en fonction du rendement, et non de la conversion, car le système est semi-ouvert : la pression en éthylène est maintenue à 200 bar.

Les distributions des masses molaires sont également plus étroites en présence du XO-Et. Les dispersités ( $\bar{D}$ ) restent en effet inférieures à 2 tout au long de la polymérisation, malgré d'importantes variations (Figure 6-c). Pendant la première moitié de la réaction,  $\bar{D}$  diminue pour atteindre la valeur minimale de 1,4. Au delà de trois heures de polymérisation,  $\bar{D}$  augmente jusqu'à sa valeur initiale. La diminution de la dispersité en début de polymérisation correspond à la mise en place du mécanisme de contrôle.<sup>32</sup> L'augmentation de la dispersité, visible dans la seconde moitié de la réaction, pourrait quant à elle indiquer une accumulation de chaînes mortes.

Des dispersités faibles et l'augmentation linéaire des masses molaires avec le rendement au cours de la réaction sont les signes caractéristiques d'une polymérisation contrôlée. L'ajout du xanthate de *O*-éthyle permettrait donc de réduire fortement la fréquence des réactions de terminaison irréversibles, et ainsi apporter un certain contrôle à la polymérisation de l'éthylène. Ces premiers résultats sont particulièrement encourageants et constituent probablement le premier exemple du contrôle de la polymérisation de l'éthylène par la technique de RAFT.

L'élargissement des distributions avec l'augmentation du temps de réaction met probablement en évidence une accumulation de chaînes mortes. Ce phénomène est visible sur la Figure 6-b qui représente l'évolution des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation. Un élargissement de la distribution est perceptible à partir de quatre heures. Pour comprendre l'origine de cet élargissement des distributions de masses molaires, une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) des PE synthétisés a été entreprise, en apportant un soin particulier à l'indentification des extrémités de chaînes.



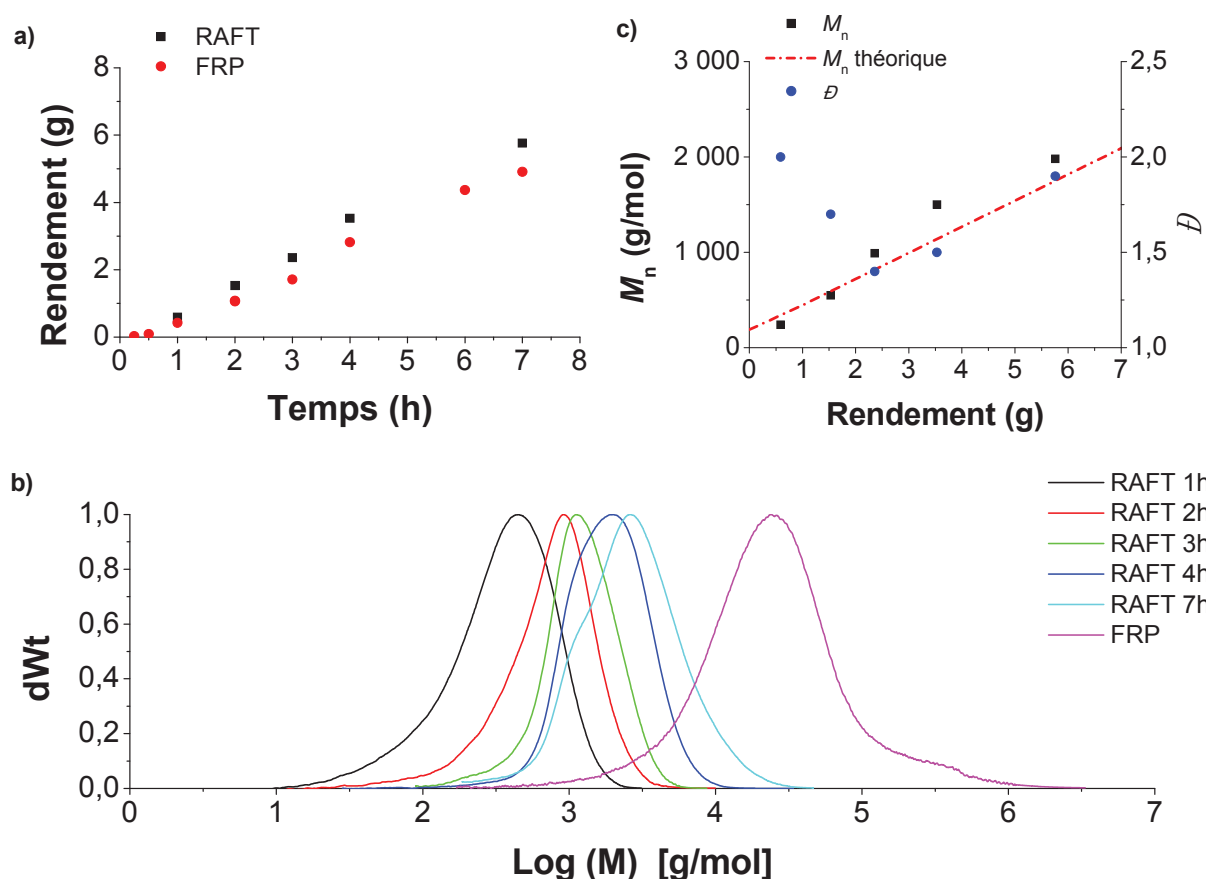


Figure 6. Polymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du XO-Et (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10).

a) Cinétique de polymérisation par RAFT et FRP.

b) Evolutions des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation.

c) Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du rendement.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  mettent en évidence la présence de fonctions xanthate de *O*-éthyle à l'extrémité des chaînes de polymère (Figure 7). Les hydrogènes des extrémités ester (*c*, *d* et *e*) et xanthate de *O*-éthyle (*a*, *b*, *g* et *f*) sont parfaitement identifiables. On peut également noter la présence d'un triplet supplémentaire à 2.9 ppm (*z*) qui correspond à un sous produit formé au cours de la polymérisation. L'évolution des rapports d'intensité entre les hydrogènes *a* et *z* montre une accumulation de ce sous produit.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que les polymères sont ramifiés, comme cela est attendu pour des PE produits par polymérisation radicalaire (Figure 8).<sup>33</sup> Deux types de ramifications sont visibles. Les ramifications butyle (**B<sub>4</sub>**) résultent des réactions de transfert irréversibles intramoléculaires appelées *backbiting*. Les ramifications longues (**B<sub>n</sub>**) sont issues des réactions de transfert irréversibles intermoléculaires. Ces spectres confirment également la formation d'un sous produit au cours de la polymérisation, notamment avec l'apparition d'un nouveau carbone quaternaire à 188 ppm (*v*).



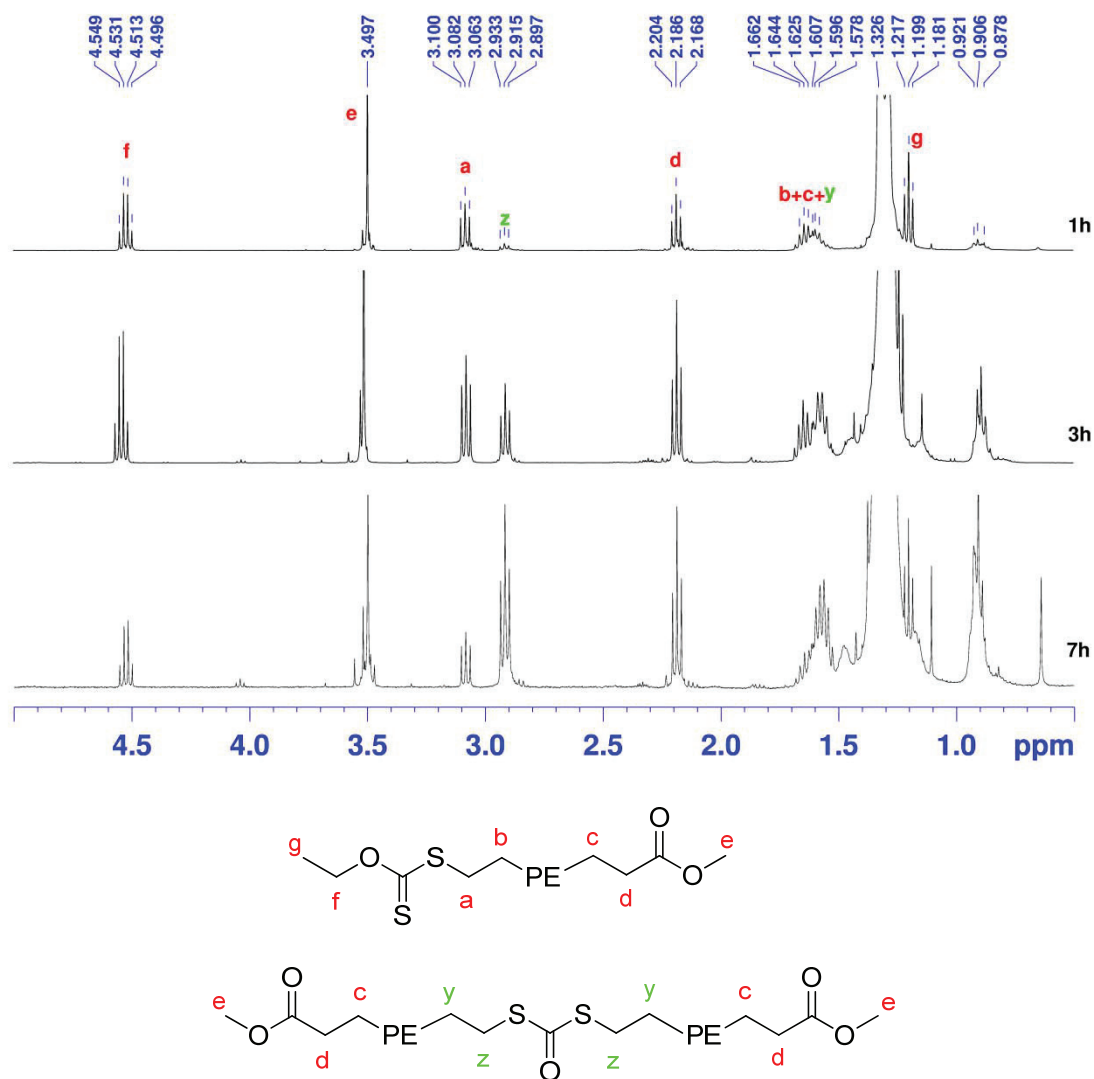


Figure 7. Spectres RMN  $^1\text{H}$  des PE synthétisés par polymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du XO-Et (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10). Acquisitions effectuées à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v. Les spectres correspondent, du haut vers le bas, aux polymères des expériences 1, 3 et 5 du Tableau 1.

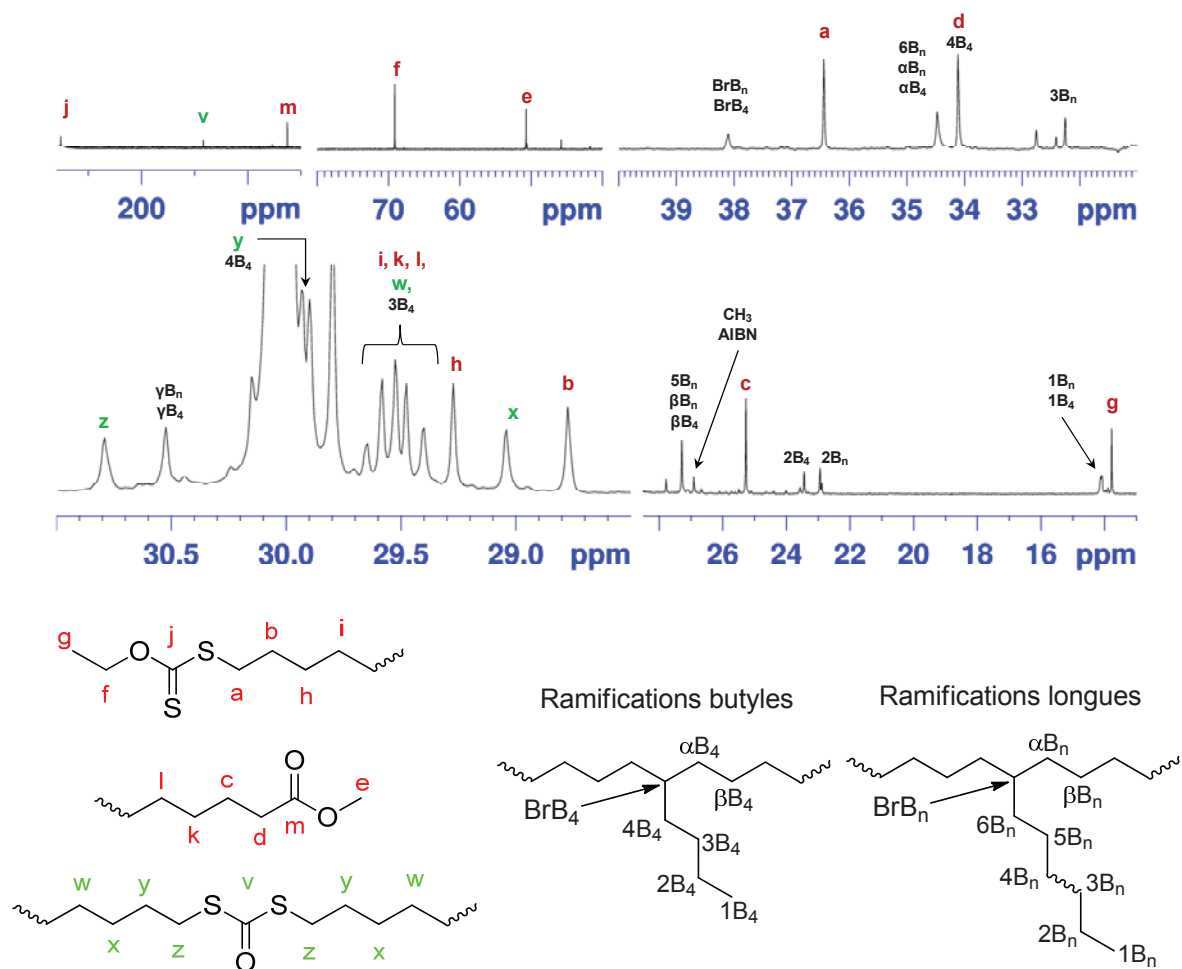
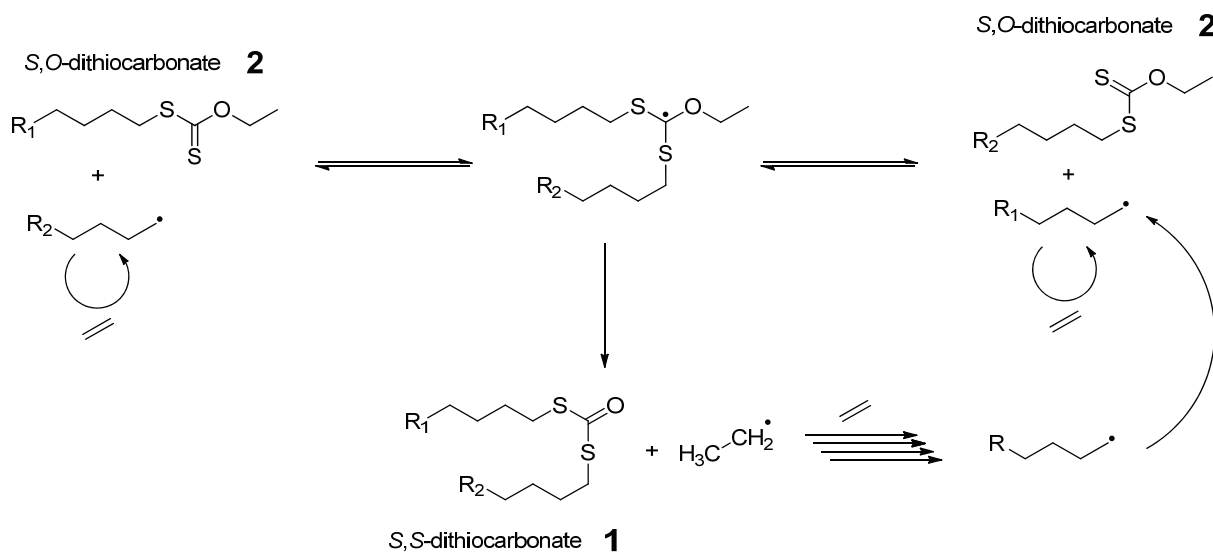


Figure 8. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  d'un PE synthétisé par polymérisation RAFT de l'éthylène en présence du XO-Et (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10). Acquisitions effectuées à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v. Le spectre correspond au polymère de l'expérience 3 du Tableau 1.

La fragmentation du radical intermédiaire est gouvernée par la thermodynamique et conduit préférentiellement à la libération du radical le plus stable.<sup>14</sup> Un radical est d'autant plus stable s'il est encombré, délocalisé ou sous l'effet d'un groupement électro-attracteur. Ainsi, la rupture homolytique de la liaison C-O de la fonction xanthate est généralement très peu favorable. Par exemple, en polymérisation du VAc, la libération d'un macro-radical de PVAc est favorisée vis-à-vis de celle d'un radical éthyle primaire. Cependant, dans le cas particulier de la polymérisation de l'éthylène, le groupement partant et le groupement porté par l'oxygène du xanthate sont deux chaînes alkyles. Ainsi nous avons émis l'hypothèse que, dans notre système de polymérisation par RAFT de l'éthylène, la rupture de la liaison C-O soit possible. Le résultat de cette fragmentation conduirait à un produit secondaire de type *S,S*-dialkyl-carbonodithioate (ou *S,S*-dithiocarbonate) (**1**, Schéma 3) dont structure chimique est en parfait accord avec celle du sous produit observé en RMN. Même si cette réaction est connue, et peut être mise à profit en synthèse organique pour la désoxygénation d'alcools secondaires<sup>34</sup>, ce type de fragmentation n'a été considérée qu'une seule fois, à notre connaissance, en

polymérisation par RAFT du VAc.<sup>35</sup> Les agents RAFT ne comportent généralement pas de groupement stabilisant contenant une liaison plus faible que la liaison C-S du groupement partant.<sup>12</sup>



**Schéma 3. Mécanisme de formation du *S,S*-dialkyl-carbonodithioate.**

Deux fonctions dithiocarbonates sont donc présentes au sein des PE. Les pourcentages de chaque fonction dithiocarbonate ont été déterminés par RMN grâce à l'Équation 1. Dans cette équation, *SS* représente les fonctions *S,S*-dithiocarbonate (**1**, Schéma 3), *SO* représente les fonctions *S,O*-dithiocarbonate (ou xanthates, **2**), *a* représente l'intégrale des hydrogènes *a* sur les spectres RMN <sup>1</sup>H et *z* celle des hydrogènes *z* (Figure 7). Ces pourcentages sont récapitulés dans le Tableau 1 (expériences 1 à 5). Il est important de noter que ce calcul ne prend pas en compte les chaînes de polymère non fonctionnalisées, qui ne peuvent pas être distinguées par RMN car leurs extrémités α sont des groupements méthyle, dont les signaux sont superposés aux signaux des ramifications. %*SO* indique donc seulement la proportion de fonctions dithiocarbonate qui sont sous la forme de fonctions xanthate.

$$\%SO = \frac{SO}{SO + SS} = \frac{a/2}{a/2 + z/4} \times 100$$

**Équation 1. Calcul du pourcentage de chaînes de PE fonctionnalisées par une extrémité xanthate parmi celles portant un groupement dithiocarbonate.**

La double liaison C=O étant moins réactive vis-à-vis des radicaux que la double liaison C=S,<sup>36</sup> la fragmentation du groupement stabilisant éthoxy conduit à la formation d'une chaîne inerte portant une fonction *S,S*-dithiocarbonate en son centre et à la libération d'un radical éthyle capable de réamorcer la polymérisation. Il n'y a donc pas de perte de radicaux propagateurs par cette réaction, ce qui explique qu'elle ne soit pas accompagnée par une diminution de la vitesse de polymérisation. En

revanche, la diminution de la quantité de fonctions xanthate (PE-xanthate) doit conduire à une perte du contrôle qui est probablement traduite par l'augmentation de la dispersité observée.

En résumé, le xanthate de *O*-éthyle permettrait de contrôler la polymérisation de l'éthylène. Une augmentation linéaire des masses molaires avec le rendement est observée et les distributions de masses molaires correspondantes sont relativement étroites. De plus, la similitude entre les vitesses de polymérisation par RAFT et par FRP indique que l'échange de la fonction xanthate entre les chaînes de polymère est rapide. Une transformation progressive des fonctions xanthate en *S,S*-dialkyl-dithiocarbonate a également été observée. Cette transformation est issue de la fragmentation du groupement stabilisant éthoxy et conduit à la formation de chaînes mortes.

### III.2.2 Extension de chaînes

Afin d'estimer le taux de chaînes vivantes des PE synthétisés par polymérisation par RAFT en présence du XO-Et, l'extension des polymères a été réalisée à l'aide d'éthylène et de VAc. Le Tableau 2 récapitule les conditions opératoires et les résultats des analyses effectuées sur les copolymères obtenus.

**Tableau 2. Extension de PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Et par un second bloc de PE ou de PVAc.**

Exp.	Références	Second bloc	Macro-agent RAFT	Rdt. (g) <sup>c</sup>	$M_n$ (g/mol) <sup>d</sup>	$\bar{D}^d$	%SO <sup>e</sup>	$M_n$ Déconv. (g/mol) <sup>f</sup>	$\bar{D}^f$ Déconv.
1	223 PE111 <sup>a</sup>	PE	218 PE109 550 g/mol 0,68 mmol	1,87	3 840	3,4	27	1 000 6 900	1,2 1,5
2	309 Copo80 <sup>b</sup>	PVAc	218 PE109 550 g/mol 0,44 mmol	3,56	-	-	NA	-	-

**a :** 7h, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 10,9 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 9.

**b :** 3h45, 70 °C, DMC 15 mL, VAc 15 mL, AIBN 7,2 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 10.

**c :** Le rendement représente la quantité de polymère produit pendant la réaction d'allongement (il ne contient pas la quantité initiale de macro-agent RAFT).

**d :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**e :** Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

**f :** Déterminées à partir de la déconvolution des chromatogrammes de CES.

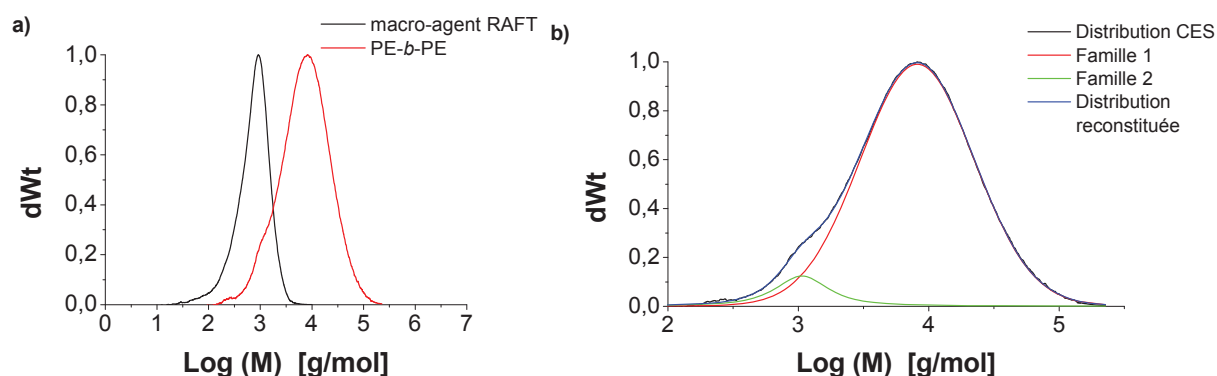
#### a) Extension de PE à l'aide d'éthylène

Un PE fonctionnalisé par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (PE-xanthate) a été utilisé comme macro-agent RAFT pour contrôler la polymérisation radicalaire de l'éthylène. La réaction a été conduite à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC et sur une durée de 7h. Le rapport molaire PE-xanthate/AIBN a été fixé à 9 (expérience 1 du Tableau 2). Le polymère 218 PE109 a été utilisé comme macro-agent RAFT (expérience 2 du Tableau 1,  $M_n$  = 550 g/mol, %SO = 80 %). Il est

important de noter que le PE-xanthate utilisé comme macro-agent RAFT n'est pas soluble dans le DMC à 70 °C, et sa solubilité n'est pas connue dans le milieu réactionnel sous 200 bar d'éthylène.

Pour la réaction d'extension, la concentration de macro-agent RAFT est plus faible que celle du XO-Et utilisée pour l'homopolymérisation de l'éthylène. Pour conserver la même concentration en fonction thiocarbonylthio, 2,3 g de polymère aurait été nécessaire, ce qui était supérieur à la quantité de PE-xanthate disponible (1,5 g). Pour éviter d'avoir à utiliser plusieurs lots de PE-xanthate, sa concentration a donc été réduite. La réaction a également été effectuée sur une durée de 7h afin que l'augmentation des masses molaires obtenue soit suffisante pour que le chromatogramme du copolymère PE-*b*-PE soit bien distinct de celui du PE-xanthate de départ.

Le polymère obtenu a été caractérisé par CES-TCB et RMN. Le chromatogramme de la Figure 9-a montre un déplacement vers les hautes masses et un élargissement de la distribution des masses molaires au cours de la réaction. Cette augmentation globale des masses molaires indique clairement une extension des chaînes de PE. Cependant, l'augmentation du  $\bar{D}$  souligne que cette extension n'est pas homogène.



**Figure 9.** Extension de PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Et par un bloc de PE (7h, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 10,9 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 9).

a) Comparaison des distributions de masses molaires du macro-agent RAFT et du polymère final.  
b) Déconvolution de la distribution de masses molaires du polymère final.

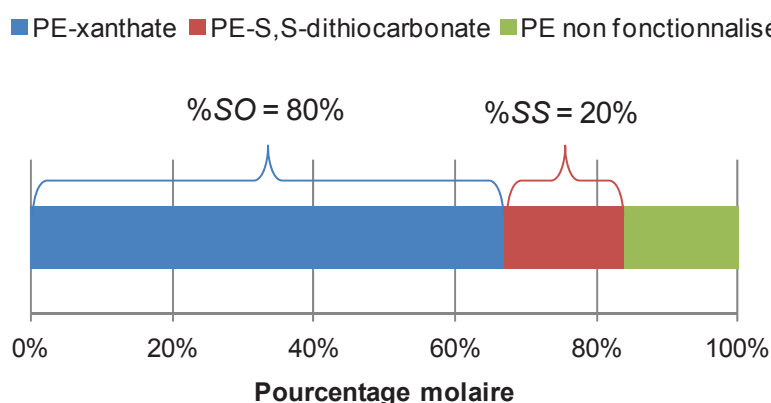
Un épaulement est visible au niveau des faibles masses molaires sur le chromatogramme du polymère final. La position de cet épaulement coïncide avec une fraction du chromatogramme du macro-agent RAFT. Une partie des chaînes n'aurait donc pas réagi ce qui est cohérent avec la présence de chaînes inertes portant une fonction *S,S*-dithiocarbonate dans le PE-xanthate.

L'analyse RMN montre que la fragmentation du groupement stabilisant se produit également pendant la réaction d'extension. Le %SO diminue en effet de 80 à 27 %. L'épaulement observé sur le chromatogramme contient donc les chaînes mortes du macro-agent RAFT (issues des réactions irréversibles, y compris celles créées par la fragmentation du groupement **Z**) et probablement une partie de celles générées pendant l'extension. Il est donc difficile d'estimer la quantité exacte de polymère qui n'a pas réagi. Néanmoins, si on considère l'approximation selon laquelle l'épaulement

ne contient que les chaînes mortes du macro-agent RAFT initial, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur de sa fonctionnalisation.

Une déconvolution de la distribution des masses molaires du copolymère PE-*b*-PE a été réalisée afin de séparer les deux familles de polymère (Figure 9-b). La distribution reconstituée à partir des deux familles déconvoluées correspond parfaitement à celle mesurée par CES. La simulation correspond donc probablement à la réalité. Les  $M_n$  et  $\bar{D}$  ont été recalculées pour les deux familles et reportées dans le Tableau 2. D'après la simulation, les familles 1 et 2 possèdent respectivement un  $M_n$  de 6 900 g/mol et 1 000 g/mol. A partir des aires des deux chromatogrammes simulés, il est possible d'estimer les proportions massiques de chaque famille. La famille 1 représente 93 % massique (soit 67 % molaire) du polymère final. En conséquence, environ 33 % molaire du macro-agent RAFT n'interviendrait pas pendant la réaction d'extension (zones rouges et vertes de la Figure 10).

Seules les chaînes de polymères terminées par une extrémité xanthate de *O*-éthyle peuvent être étendues. Les chaînes non-fonctionnalisées et celles portant une fonction *S,S*-dithiocarbonate ne sont donc pas impliquées par la réaction d'extension et représentent, selon la déconvolution, 33 % du PE-xanthate. Sachant que ce dernier possède un taux %SO de 80 %, il est possible d'en déduire que 16 % des chaînes ne seraient pas fonctionnalisées.



**Figure 10. Répartition des chaînes en fonction de leur groupement fonctionnel dans le PE-xanthate utilisé comme macro-agent RAFT.**

#### ***b) Extension de PE à l'aide d'acétate de vinyle***

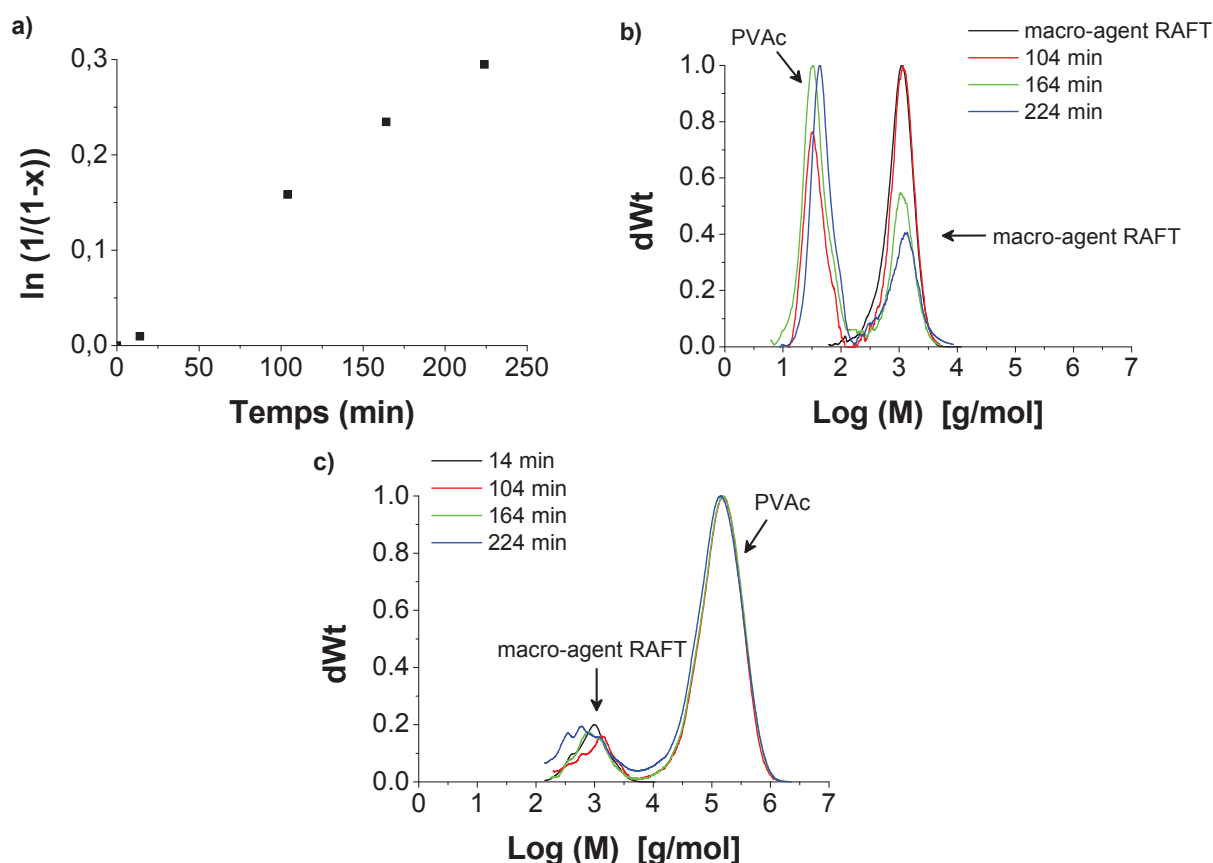
L'extension d'un PE-xanthate a également été tentée à l'aide de VAc. La réaction a été réalisée à 70 °C dans un mélange DMC/VAc 15 mL/15 mL avec 7,2 mg d'AIBN. Comme pour la réaction d'extension à l'aide d'éthylène, le même PE-xanthate a été utilisé comme macro-agent RAFT (expérience 2 du Tableau 1,  $M_n = 550$  g/mol, %SO = 80 %). Le suivi de la cinétique de la réaction est résumé dans le Tableau 3. Il est important de noter que le PE-xanthate utilisé n'est pas soluble dans le milieu réactionnel à 70 °C.

**Tableau 3. Suivi cinétique de l'extension d'un PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Et par un bloc de PVAc.<sup>a</sup>**

Références	Tps. (min)	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$
309 Copo80-0	0	0	-	-
309 Copo80-1	14	1	-	-
309 Copo80-3	104	14,6	96 600	1,92
309 Copo80-4	164	20,9	97 500	1,94
309 Copo80-5	224	25,5	84 500	2,14

**a :** 70 °C, DMC 15 mL, VAc 15 mL, AIBN 7,2 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 10.

**b :** Déterminées par CES-THF avec une calibration PS.



**Figure 11. Extension d'un PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Et par un bloc de PVAc (7h, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 10,9 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 10).**

**a) Suivi cinétique de la réaction.**

**b) Evolutions des distributions de masses molaires au cours de la réaction (CES-TCB).**

**c) Evolutions des distributions de masses molaires au cours de la réaction (CES-THF).**

La réaction d'extension de chaîne conduit à la consommation d'une partie du VAc comme le montre l'augmentation de la conversion en VAc avec le temps de polymérisation (Figure 11-a). En revanche, l'analyse par CES-TCB du polymère récupéré en fin de réaction semble indiquer que les chaînes de PVAc ne sont pas liées à celles du PE-xanthate de départ. Deux distributions sont en effet visibles sur les chromatogrammes (Figure 11-b). La première famille de 550 g/mol correspond au PE-xanthate, tandis que celle de « 40 g/mol » est associée au PVAc formé. Les colonnes utilisées pour la

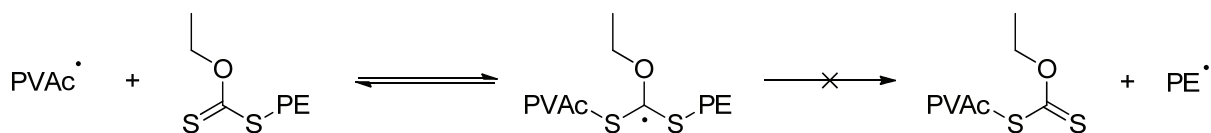
CES-TCB ne sont pas adaptées pour l'analyse du PVAc. La forte affinité entre le PVAc et la phase stationnaire des colonnes augmente les temps d'élution.

Pour déterminer la masse molaire du PVAc formé, le polymère final a été agité pendant plusieurs heures dans du tétrahydrofurane (THF). La fraction soluble a été ensuite analysée par chromatographie d'exclusion stérique dans du THF à 40 °C (CES-THF, Figure 11-c). Le chromatogramme possède également deux populations. La famille de masse molaire la plus élevée (95 000 g/mol) correspond à l'homopoly(acétate de vinyle), tandis que celle de 800 g/mol est attribuée au PE-xanthate. Le PE ne devrait pas être soluble dans le THF. Cependant, la présence de la fonction xanthate à l'extrémité des chaînes de polymère favorise probablement la solubilisation de celles ayant les masses molaires les plus faibles. Le détecteur UV confirme la présence de groupements absorbants à 220 nm uniquement pour cette population, longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de la double liaison C=S.

Les chaînes de polymère fonctionnalisées par une extrémité xanthate de *O*-éthyle sont des espèces dites dormantes en polymérisation radicalaire contrôlée. Pour les réactiver, et permettre leur extension, un radical doit s'ajouter sur l'extrémité xanthate et la fragmentation du radical intermédiaire doit libérer la chaîne polymère. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'échec de la réaction d'extension :

- Soit l'addition des radicaux propagateurs de PVAc sur les fonctions xanthate n'a pas lieu car ces dernières sont piégées dans la matrice de PE insoluble.
- Soit la fragmentation ne se produit jamais du niveau de la chaîne de PE.

Les fonctions xanthate étant plus polaires que les chaînes de PE, elles devraient se situer à la surface des grains de polymère. Il est donc peu probable qu'elles ne soient pas accessibles. La fragmentation serait donc en cause. Un macroradical de PVAc est plus stable que celui du PE, donc l'équilibre d'addition/fragmentation doit logiquement être déplacé vers la libération de la chaîne de PVAc (Schéma 4).



**Schéma 4. Équilibre de fragmentation d'un radical intermédiaire portant une chaîne de PE et de PVAc.**

#### c) *Extension de PVAc à l'aide d'éthylène*

La synthèse de copolymères PE-*b*-PVAc étant impossible à partir d'un PE-xanthate, nous avons contourné le problème en inversant l'ordre des blocs, visant ainsi un copolymère PVAc-*b*-PE. La synthèse du bloc de PVAc a été effectuée à 70 °C à partir d'un mélange DMC/VAc (20 mL/10 mL). L'amorçage de la polymérisation a été obtenu par décomposition thermique de 67 mg d'AIBN.



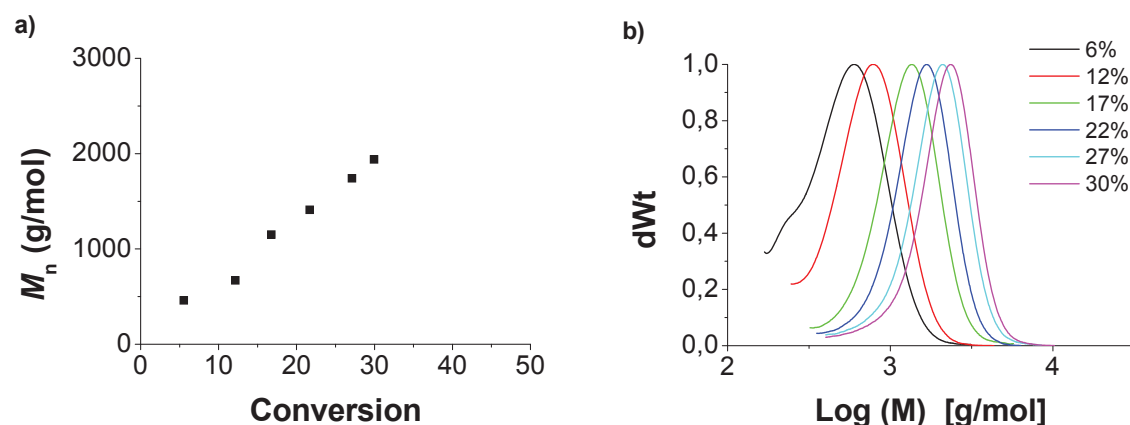
Le contrôle de la polymérisation a été assuré par l'utilisation du XO-Et (10 équivalents par rapport à la quantité d'amorceur). Le suivi de la polymérisation est résumé dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Suivi cinétique de polymérisation du VAc par polymérisation par RAFT en présence du XO-Et.<sup>a</sup>**

Références	Temps (min)	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$
216 PVAc39-0	0	0		
216 PVAc39-1	5	1		
216 PVAc39-2	19	6	460	-
216 PVAc39-3	28	8		
216 PVAc39-4	39	12	670	-
216 PVAc39-5	47	15		
216 PVAc39-6	57	17	1 150	1,22
216 PVAc39-7	72	20		
216 PVAc39-8	83	22	1 410	1,20
216 PVAc39-9	127	27	1 740	1,21
216 PVAc39-10	152	25		
216 PVAc39-11	181	30	1 940	1,21

**a :** 70 °C, DMC 20 mL, VAc 10 mL, AIBN 67 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.

**b :** Déterminées par CES-THF avec une calibration PS.



**Figure 12. Polymérisation du VAc par polymérisation par RAFT en présence du XO-Et (70 °C, DMC 20 mL, VAc 10 mL, AIBN 67 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10).**

**a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du rendement.**

**b) Evolution des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation.**

Un bon contrôle de la polymérisation est obtenu. Les masses molaires augmentent linéairement avec la conversion (Figure 12-a) et les dispersités restent faibles tout au long de la réaction ( $\bar{D} \leq 1.2$ , Figure 12-b). On observe cependant que les chromatogrammes à 6 et 12 % de conversion ne reviennent pas à la ligne de base. Cela est causée par les colonnes de la CES qui ne sont pas adaptées pour la séparation de polymères de masse molaire aussi faible. Le signal du polymère est partiellement superposé à celui du solvant utilisé pour dissoudre l'échantillon. L'analyse RMN  $^1\text{H}$  du polymère montre que les chaînes sont quantitativement fonctionnalisées par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (Figure 13).

La croissance du bloc de PE a été réalisée à partir du 2,1g du PVAc fonctionnalisé par une extrémité xanthate (PVAc-xanthate) de 1 900 g/mol. La réaction a été effectuée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène et dans 50 mL de DMC. 14,3 mg d'AIBN ont servi à amorcer la polymérisation. Pour des raisons identiques à celles mentionnées précédemment, la quantité de macro-agent RAFT (PVAc-Xanthate) a été réduite par rapport à celle utilisée pour l'homopolymérisation de l'éthylène. La durée de cette dernière a été fixée à 5h. Le copolymère obtenu est nommé *221 Copo58*. Il est important de noter que le PVAc-xanthate est soluble dans le DMC à 70 °C.

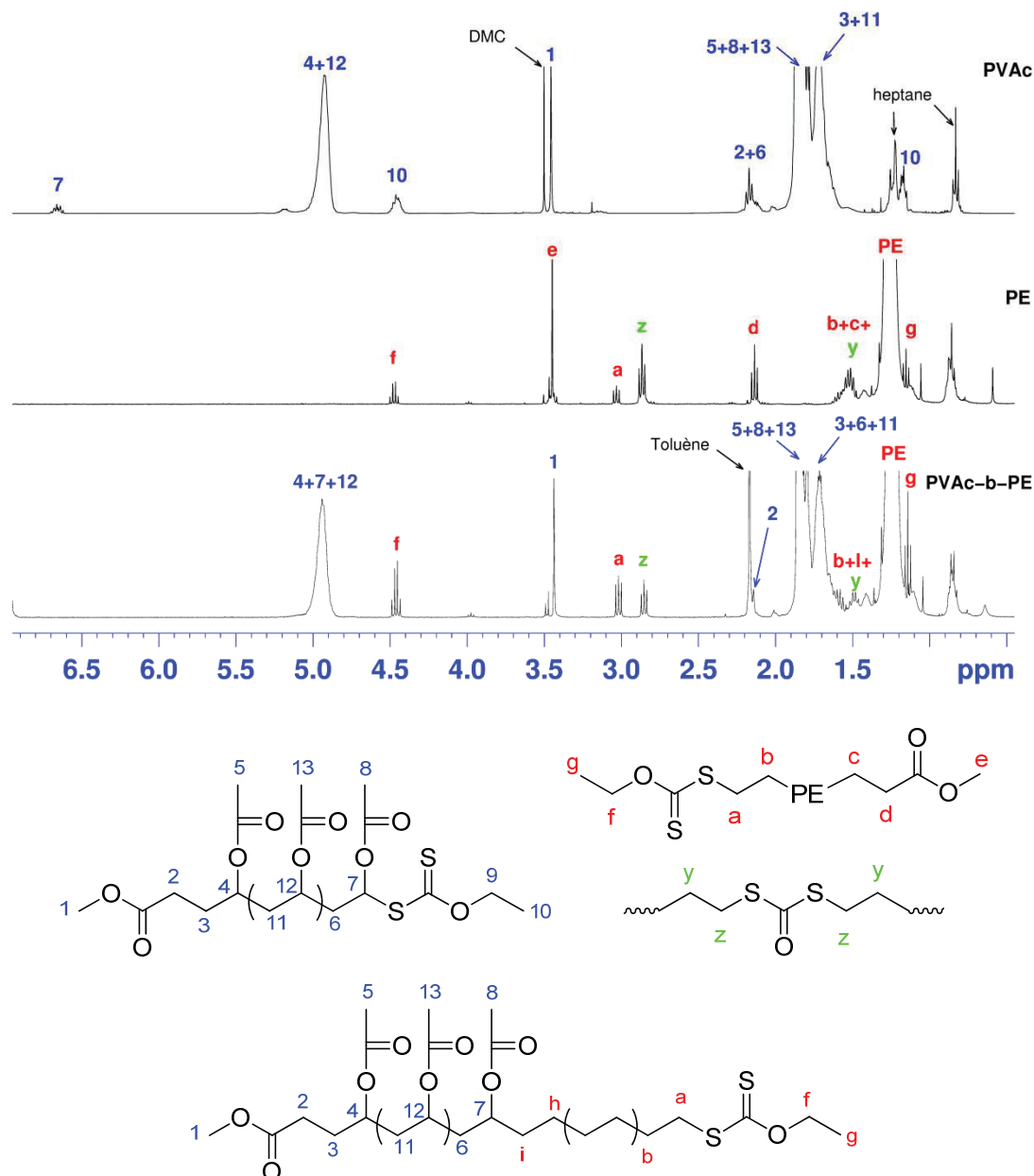


Figure 13. Spectres RMN <sup>1</sup>H obtenus à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2/1 v/v) des polymères suivants synthétisés par RAFT en présence du XO-Et: PVAc (216 PVAc39), PE (218 PE109), PVAc-b-PE (221 Copo58).

2,3 g de PE ont été formés au cours de la réaction. La mesure de la masse molaire de ce copolymère a bloc n'a pas pu être obtenue par CES-THF ou CES-TCB. Le copolymère est insoluble dans le THF et les colonnes de la CES-TCB ne sont pas adaptées à l'analyse de polymères contenant trop d'unités acétate de vinyle. L'affinité de ce monomère pour la phase stationnaire des colonnes élargit artificiellement les distributions de masses molaires ( $\bar{D}$  mesuré > 7). La masse molaire du bloc de PE a donc été estimée à 2 050 g/mol en faisant l'hypothèse que toutes les chaînes de PVAc ont été étendues. En revanche, même si les masses molaires réelles de copolymère sont inconnues, il est possible de déterminer sa composition. D'après les rendements, le PVAc-*b*-PE contient 77 % molaire d'éthylène (soit 52 % massique). Cette valeur est validée par l'analyse RMN  $^1\text{H}$  (Figure 13).

La RMN confirme également, par la présence du signal à 2.9 ppm, que la transformation de la fonction xanthate en *S,S*-dithiocarbonate se produit durant la synthèse du bloc de PE. En fin de réaction, le copolymère présente un %SO de 65 %.

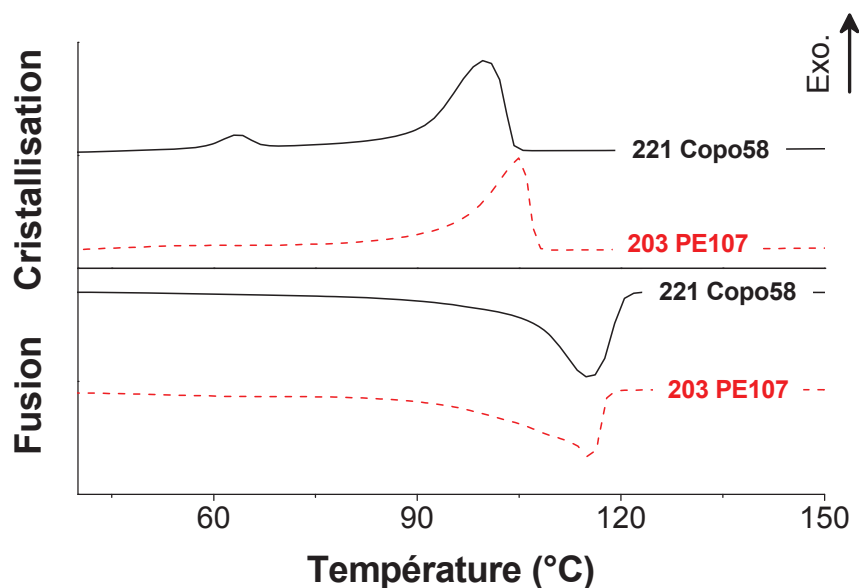
Les propriétés thermiques du PVAc-*b*-PE ont été déterminées par DSC et comparées à celles du PE 203 PE107 (expérience 5 du Tableau 1). Ce dernier est utilisé comme référence, car il possède la même masse molaire et a été produit dans les mêmes conditions de pression et de température. Le Tableau 5 regroupe les températures de fusion ( $T_f$ ), les enthalpies de fusion ( $\Delta H_f$ ) et les taux de cristallinité (Crist.) des deux polymères.

**Tableau 5. Propriétés thermiques déterminées par DSC du copolymère à blocs PVAc-*b*-PE synthétisé par polymérisation par RAFT successive de l'acétate de vinyle et de l'éthylène.**

Références	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ polymère (J/g)	$\Delta H_f$ bloc PE (J/g)	Crist. (%)
203 PE107	117	105	150	150	52
221 Copo58	112	62 et 100	90	160	55

L'enthalpie de fusion du copolymère ( $\Delta H_{f \text{ polymère}}$ ) est inférieure à celle de l'homopolyéthylène ce qui est cohérent avec l'absence de cristallisation du bloc de PVAc dans le copolymère. En prenant compte uniquement la masse du bloc de PE pour calculer l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_{f \text{ bloc PE}}$ ), on obtient un taux de cristallinité similaire à celui de la référence.

Néanmoins, la présence du PVAc dans le copolymère altère la cristallisation et la fusion du segment PE comme le montre les thermogrammes de DSC de la Figure 14. Deux pics exothermiques de cristallisation sont visibles à 62 et 100 °C pour le copolymère, alors que la référence ne présente qu'un seul pic à 105 °C. Il y aurait donc deux mécanismes de cristallisation pour le copolymère à blocs. Un abaissement de 5 °C de la température de fusion est également visible pour le PVAc-*b*-PE.



**Figure 14.** Thermogrammes du PVAc-*b*-PE (221 Copo58) et du PE (203 PE107), utilisé comme modèle du segment PE du copolymère.

Ces comportements thermiques particuliers ont déjà été observés pour des PE confinés dans des espaces de très petites tailles. Plusieurs types de confinements ont été étudiés : des films de polymères ultrafins,<sup>37, 38</sup> les pores des supports de catalyseur Ziegler-Natta,<sup>39</sup> des particules en émulsion,<sup>40, 41</sup> des pores cylindriques<sup>42, 43</sup> ou encore les copolymères à blocs.<sup>44-46</sup> Ces études ont montré que la nucléation est favorisée par rapport à la croissance des cristaux, ce qui se traduit par un abaissement de la température de cristallisation. De plus, selon la taille du confinement, le mécanisme de cristallisation est différent. En masse, un PE linéaire cristallise à 120 °C. Dans des domaines de largeur comprise entre 60 – 110 nm, les cristaux sont obtenus par un mécanisme de cristallisation homogène qui nécessite une surfusion importante ( $T_c \approx 65$  °C). Pour des domaines de plus petites tailles, la nucléation est favorisée par les parois, et la cristallisation se produit grâce à un mécanisme hétérogène avec une surfusion plus faible ( $T_c \approx 100$  °C). Enfin, il a également été montré que la taille des cristaux est limitée par la taille du confinement, ce qui induit une baisse de la température de fusion. Dans notre cas, le PE n'est pas linéaire, donc les tailles de domaine doivent donc être légèrement différentes.

Les deux pics exothermiques de cristallisation observés lors du refroidissement du PVAc-*b*-PE correspondent aux deux mécanismes de cristallisation décrits dans la littérature : homogène à 65°C et hétérogène à 100°C. L'analyse DSC met donc en évidence une auto-organisation du matériau en domaines de nature chimique différente. Cette organisation n'est cependant pas homogène. Le polyéthylène est confiné dans des domaines de taille différente. L'abaissement de la température de fusion confirme que la croissance des cristaux du segment PE est limitée par les zones amorphes de PVAc.

### III.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que le XO-Et offre un certain contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Les PE synthétisés à partir de cet agent RAFT possèdent des distributions de masses molaires plus étroites ( $\bar{D} < 2$ ) que celles des PE obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle ( $\bar{D} > 2$ ), et des  $M_n$  qui augmentent linéairement avec le rendement. Ces polymères sont également fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle. Cependant cette fonctionnalisation diminue progressivement au cours de la polymérisation à cause d'une réaction secondaire, qui a été identifiée. Dans le cas particulier de la polymérisation de l'éthylène en présence du XO-Et, la fragmentation du radical intermédiaire peut se produire au niveau de la liaison C-O du groupement stabilisant éthoxy. Cette fragmentation conduit ainsi à la transformation de la fonction xanthate en une fonction *S,S*-dithiocarbonate, qui n'est pas active en polymérisation par RAFT.

Le caractère vivant de la polymérisation de l'éthylène contrôlée par le XO-Et a été démontré grâce à la synthèse de copolymères à blocs PE-*b*-PE. L'extension de PE fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle a également été tentée à l'aide du VAc. Cependant, les macroradicaux de PVAc ne sont pas en mesure de réactiver les chaînes de PE « dormantes », ce qui rend la synthèse du copolymère à blocs PE-*b*-PVAc impossible. En revanche, des copolymères à blocs PVAc-*b*-PE ont été obtenus à partir de PVAc fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle, préparés par polymérisation par RAFT du VAc. Comme pour l'homopolymérisation de l'éthylène, la synthèse du bloc de PE est contrôlée mais la fonction xanthate est progressivement transformée en fonction *S,S*-dithiocarbonate.

Afin d'améliorer le contrôle de la polymérisation de l'éthylène par RAFT, il convient de limiter la fragmentation au niveau du groupement stabilisant. Plusieurs solutions sont alors envisageables. Le remplacement du groupement stabilisant par un groupement moins favorable à la fragmentation non désirée est le choix le plus évident. Par ailleurs, l'ajout de VAc dans le milieu de polymérisation devrait également permettre de réduire la perte de la fonction xanthate. En effet, cette fragmentation secondaire n'est pas observée en polymérisation du VAc. La copolymérisation de l'éthylène et du VAc sera d'abord étudiée avant le changement d'agent RAFT.

### III.3 Contrôle de la copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par le xanthate de *O*-éthyle

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de l'ajout de VAc dans milieu réactionnel sur la qualité du contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène par le XO-Et. La fragmentation du groupement stabilisant éthoxy conduit donc à la libération d'un radical éthyle ayant une stabilité comparable à celles des radicaux propagateurs en homopolymérisation de l'éthylène. En copolymérisant l'éthylène et le VAc, la présence potentielle d'une unité VAc en fin des chaînes devrait défavoriser la fragmentation du groupement éthoxy, ralentissant ainsi la transformation de la fonction xanthate.

#### III.3.1 Cinétiques de copolymérisation

Plusieurs cinétiques de copolymérisations ont été effectuées avec différents ratios éthylène/VAc. Ce ratio peut être ajusté en jouant sur la pression d'éthylène et sur la quantité d'acétate de vinyle dans le mélange DMC/VAc. Hormis ces modifications, les conditions de polymérisation sont identiques à celles utilisées en homopolymérisation de l'éthylène dans la partie précédente III.2.1 : 70°C, 50 mL de solvant (DMC/VAc), 50 mg d'AIBN et 10 équivalents de XO-Et par rapport à la quantité d'AIBN. Le Tableau 6 regroupe les rendements (Rdt.) et les caractéristiques des copolymères statistiques poly(acétate de vinyle-*co*-éthylène) (EVA) synthétisés : masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), dispersités ( $D$ ), taux de xanthate (%SO), pourcentages molaires et massiques de VAc dans les copolymères (respectivement %VAc<sub>n</sub> et %VAc<sub>m</sub>), longueur moyenne des enchaînements d'unités VAc ( $L_v$ ), températures de fusion ( $T_f$ ) et taux de cristallinité (Crist.).

##### *a) EVA contenant 2 % d'acétate de vinyle*

La polymérisation de l'éthylène à 200 bar dans un mélange de 50 mL de DMC/VAc 95/5 v/v conduit à la formation d'un copolymère statistique contenant 2 % molaire de VAc isolées (expériences 1 à 3 du Tableau 6). Ces EVA possèdent des masses molaires qui augmentent linéairement avec le rendement de la polymérisation (Figure 15-2a). Cette augmentation est identique à celles observées en homopolymérisation de l'éthylène. Les dispersités sont également comparables à celles mesurées sans VAc (Figure 15-1a). La Figure 15-3, qui représente l'évolution des rendements en fonction du temps de polymérisation, montre que l'ajout d'une très faible quantité de VAc dans le milieu de polymérisation n'a aucun effet sur la vitesse de polymérisation. Ainsi, le XO-Et permettrait de contrôler la copolymérisation de l'éthylène avec une faible quantité de VAc.

**Tableau 6. Cinétiques de copolymérisation statistique par RAFT de l'éthylène et du VAc en présence du XO-Et.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	Temps (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	%SO <sup>d</sup>	%VAc <sub>n</sub> <sup>e</sup>	%VAc <sub>m</sub> <sup>e</sup>	L <sub>v</sub> <sup>f</sup>	T <sub>f</sub> (°C) <sup>g</sup>	Crist (%) <sup>g</sup>
1	209 Copo51	3	2,74	1 010 <sup>b</sup>	1,54	67	2	6	1,0	106	40
2	206 Copo48	5	4,96	1 830 <sup>b</sup>	1,48	49	2	6	1,0	106	36
3	210 Copo52	7	5,65	2 260 <sup>b</sup>	1,79	39	2	6	1,0	108	34
5	193 Copo43	1	1,37	310 <sup>b</sup>	2,18	88	10	25	NA	80	5
6	167 Copo23	3	3,71	880 <sup>b</sup>	1,98	68	9	23	1,3	80	4
7	192 Copo42	4	5,90	1 350 <sup>b</sup>	1,60	50	9	23	1,2	71	10
8	188 Copo38	5	7,48	1 640 <sup>b</sup>	1,64	44	9	23	1,2	81	8
9	185 Copo35	7	9,07	2 030 <sup>b</sup>	1,85	35	9	23	1,1	82	10
10	278 Copo75	0,25	6,00	1 950 <sup>c</sup>	2,13	99	86	95	5,4	-	-
11	279 Copo76	0,5	11,68	4 220 <sup>c</sup>	2,51	95	88	96	NA	-	-
12	231 Copo64	1	21,65	6 700 <sup>c</sup>	2,63	89	82	93	5,5	-	-
13	280 Copo77	3	37,04	14 200 <sup>c</sup>	2,02	49	82	93	5,2	-	-

**a : EVA 2% : 70°C, 200 bar, DMC/VAc 95/5 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.**

**EVA 10% : 70°C, 200 bar, DMC/VAc 75/25 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.**

**EVA 80% : 70°C, 20 bar, VAc 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.**

**b : Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.**

**c : Déterminées par CES-THF avec une calibration PS.**

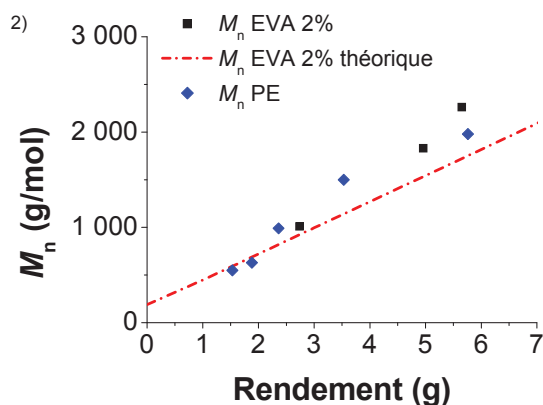
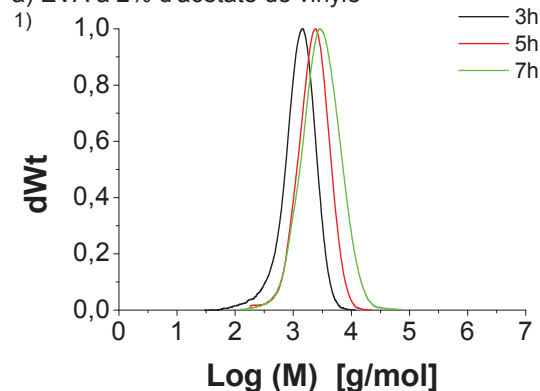
**d : Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2/1 v/v).**

**e : Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2/1 v/v).**

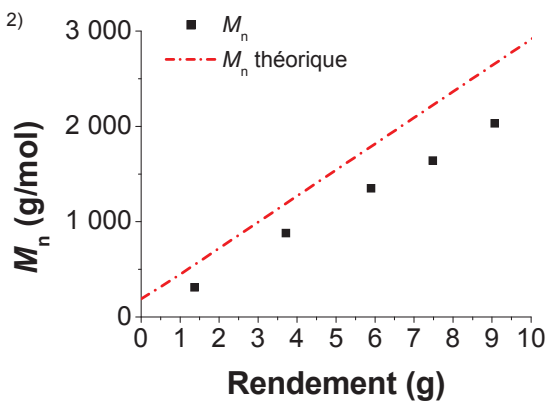
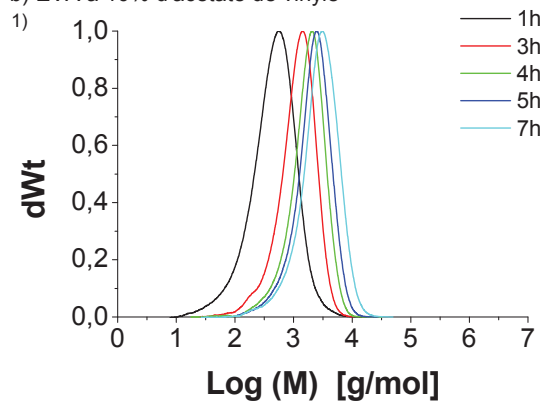
**f : Déterminés par RMN <sup>13</sup>C à dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2/1 v/v) (voir la partir expérimentale).**

**g : Déterminés par DSC.**

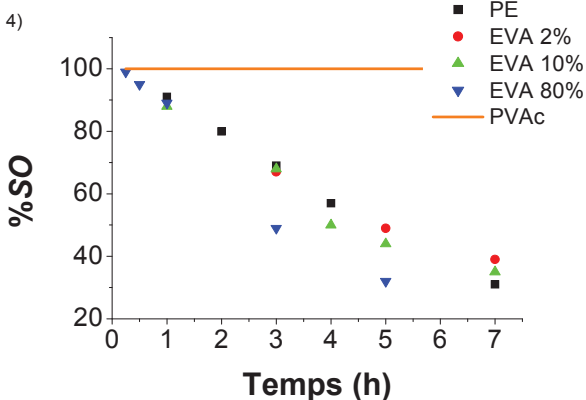
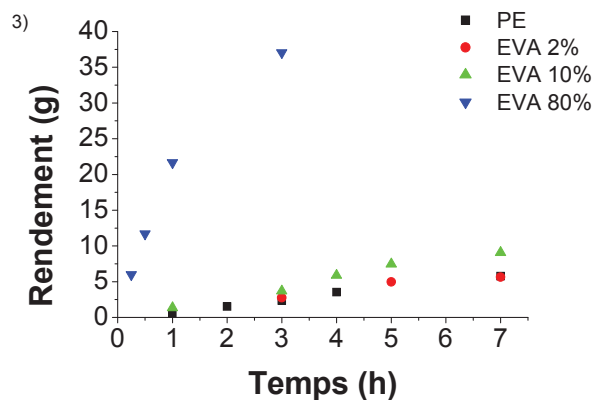
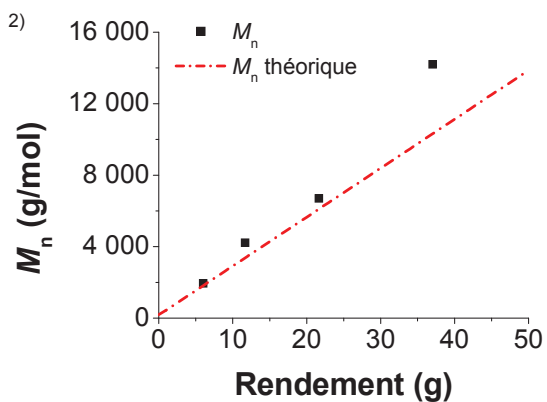
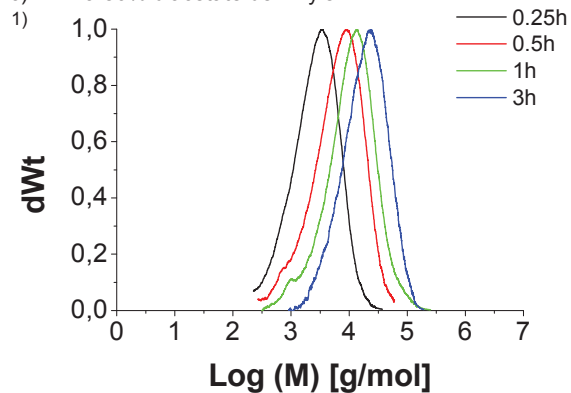
a) EVA à 2% d'acétate de vinyle



b) EVA à 10% d'acétate de vinyle



c) EVA à 80% d'acétate de vinyle



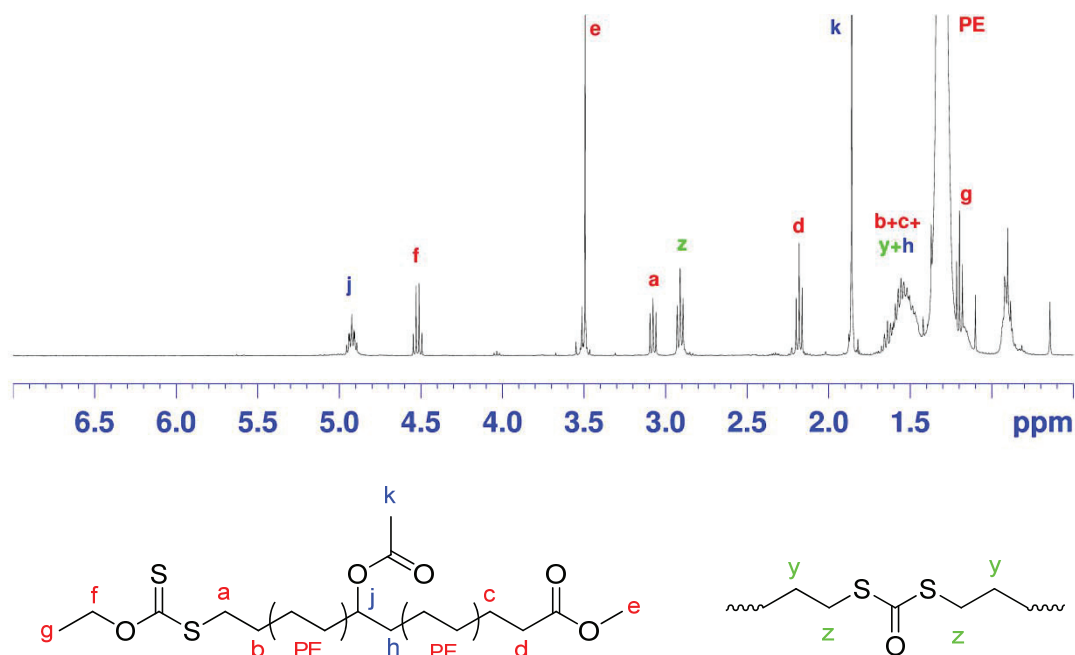


**Figure 15. Copolymérisation statistique par RAFT de l'éthylène et du VAc en présence du XO-Et.**

- a) EVA 2% : 70 °C, 200 bar, DMC/VAc 95/5 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.  
 b) EVA 10% : 70 °C, 200 bar, DMC/VAc 75/25 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.  
 c) EVA 80% : 70 °C, 20 bar, VAc 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.  
 1) Evolution des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation.  
 2) Evolution des masses molaires moyenne en nombre en fonction du rendement.  
 3) Evolution des rendements en fonction du temps de réaction.  
 4) Evolution du %SO en fonction du rendement.

L'analyse RMN des copolymères met en évidence leur fonctionnalisation par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (Figure 16). Les signaux des extrémités ester (*d* et *e*) et xanthate de *O*-éthyle (*f* et *g*) sont en effet facilement indentifiables. On remarque également que les fonctions xanthate sont portées exclusivement par des unités éthylène, comme le souligne la présence du signal à 3,1 ppm (*a*) et l'absence du signal à 6,8 ppm, qui sont caractéristiques respectivement d'une unité éthylène et d'une unité VAc liée au soufre du groupement thiocarbonylthio. Le signal à 2,9 ppm (*z*) indique que la transformation des fonctions xanthate en fonctions *S,S*-dithiocarbonate s'est produite au cours de la copolymérisation. L'évolution des intensités de *a* et *z* indique que la transformation est aussi rapide qu'en homopolymérisation de l'éthylène (Figure 15-4).

La fragmentation du groupement stabilisant ne peut avoir lieu que si la fonction xanthate est portée par une unité éthylène. Or comme nous venons de le voir, malgré l'utilisation d'un mélange DMC/VAc à 95/5 v/v les fonctions xanthate ne sont pas jamais liées au VAc. Cela explique pourquoi l'ajout de ce dernier dans le milieu de polymérisation n'a aucun effet sur la fragmentation du groupement stabilisant éthoxy. Pour améliorer les chances d'obtenir des fonctions xanthate portées par des unités acétate de vinyle, il est donc nécessaire d'augmenter la concentration en VAc.



**Figure 16. Spectres RMN <sup>1</sup>H de l'EVA contenant 2 % molaire de VAc après 5h de polymérisation (206 Copo48, 1 830 g/mol, expérience 2 du du Tableau 6). Acquisition réalisée dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 2/1 v/v à 90 °C.**

Les propriétés thermiques des copolymères ont été déterminées par DSC. Ces EVA présentent des taux de cristallinité d'environ 35 % et une température de fusion autour des 106 °C (expériences 1 à 3 du Tableau 6). Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées pour les PE synthétisés par polymérisation par RAFT. Sans surprise, l'insertion de VAc dans le polymère augmente la quantité de « défauts » des chaînes, limitant ainsi leur cristallisation. Par conséquent, s'il est nécessaire d'accroître l'incorporation de VAc dans le polymère pour améliorer le contrôle de la polymérisation, cela se fera au détriment des propriétés mécaniques du polymère.

#### ***b) EVA contenant 10 % d'acétate de vinyle***

La polymérisation de l'éthylène à 200 bar dans un mélange de 50 mL de DMC/VAc 75/25 v/v conduit à la formation d'un copolymère statistique contenant 10 % molaire de VAc. Dans ce copolymères, les unités VAc sont très majoritairement isolées les unes des autres par des segments de PE. Cependant quelques enchaînements VAc-VAc commencent à apparaître, comme le montrent les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  (expériences 6 à 9 du Tableau 6).

Au cours de la synthèse de ces EVA contenant 10 % de VAc, on observe une augmentation linéaire des masses molaires avec l'augmentation du rendement (Figure 15-2b). Les valeurs mesurées par CES-TCB ne correspondent pas parfaitement aux valeurs théoriques car les  $M_n$  ont été déterminées à partir d'une calibration PE. Les masses molaires « vraies » ne sont pas accessibles par « triple détection » car les polymères ont des masses molaires trop faibles pour que le signal de la diffusion de lumière soit exploitable ; le rapport signal sur bruit est faible. Cependant, même si les mesures ne conduisent qu'à des valeurs relatives, elles permettent d'observer l'évolution des distributions de masses molaires au cours de la réaction. Ces dernières sont relativement étroites ( $D < 2$ , Figure 15-1b), mais elles sont légèrement plus larges que celles observées en homopolymérisation de l'éthylène ou pour la synthèse d'EVA à 2% de VAc.

Les analyses RMN confirment la fonctionnalisation des chaînes de polymère par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (signal à 3,1 ppm,  $\alpha$ ). Cependant, les spectres ne présentent toujours aucune trace du signal 6,7 ppm qui est caractéristique de la fonction xanthate portée par une unité VAc (Figure 17). Cela explique pourquoi la fonction xanthate se transforme toujours au cours de la polymérisation même avec 10 % de VAc dans le copolymère (Figure 15-4). En revanche, la présence de VAc dans le milieu réactionnel conduit à une augmentation de la vitesse de polymérisation comme cela est illustré dans la Figure 15-3.

Avec l'ajout d'acétate de vinyle, nous espérons réduire la fragmentation du groupement stabilisant qui est probablement responsable de l'augmentation de la dispersité au cours de la polymérisation. La fragmentation se produisant à la même vitesse et les dispersités étant légèrement plus élevées en présence de VAc, l'ajout de ce celui-ci aurait donc l'effet inverse de celui espéré. Néanmoins, la copolymérisation est contrôlée.

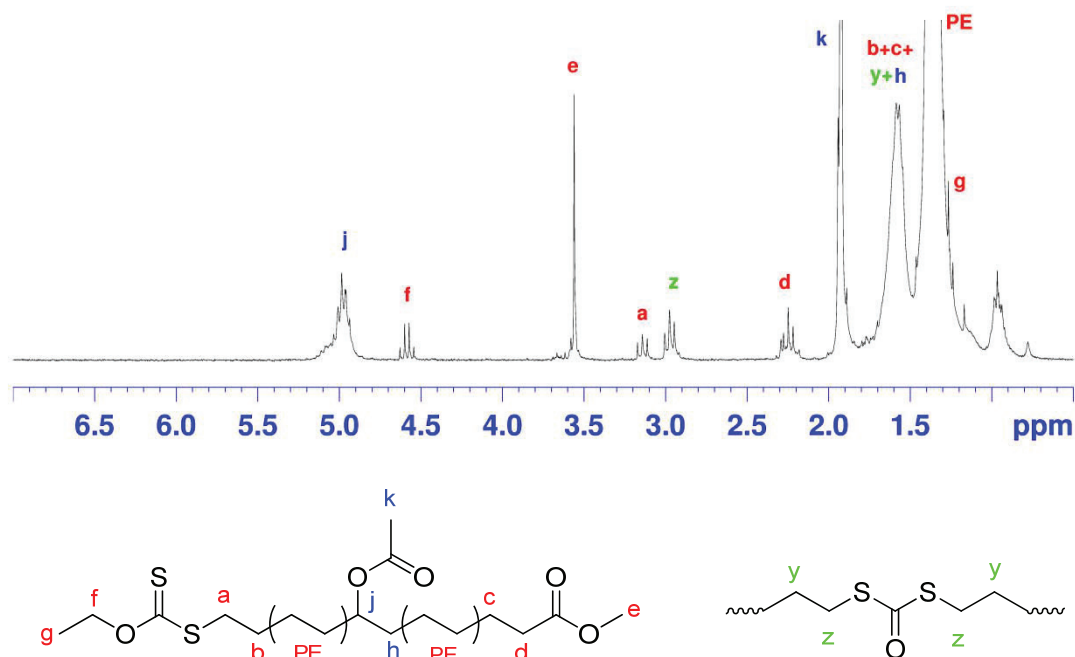


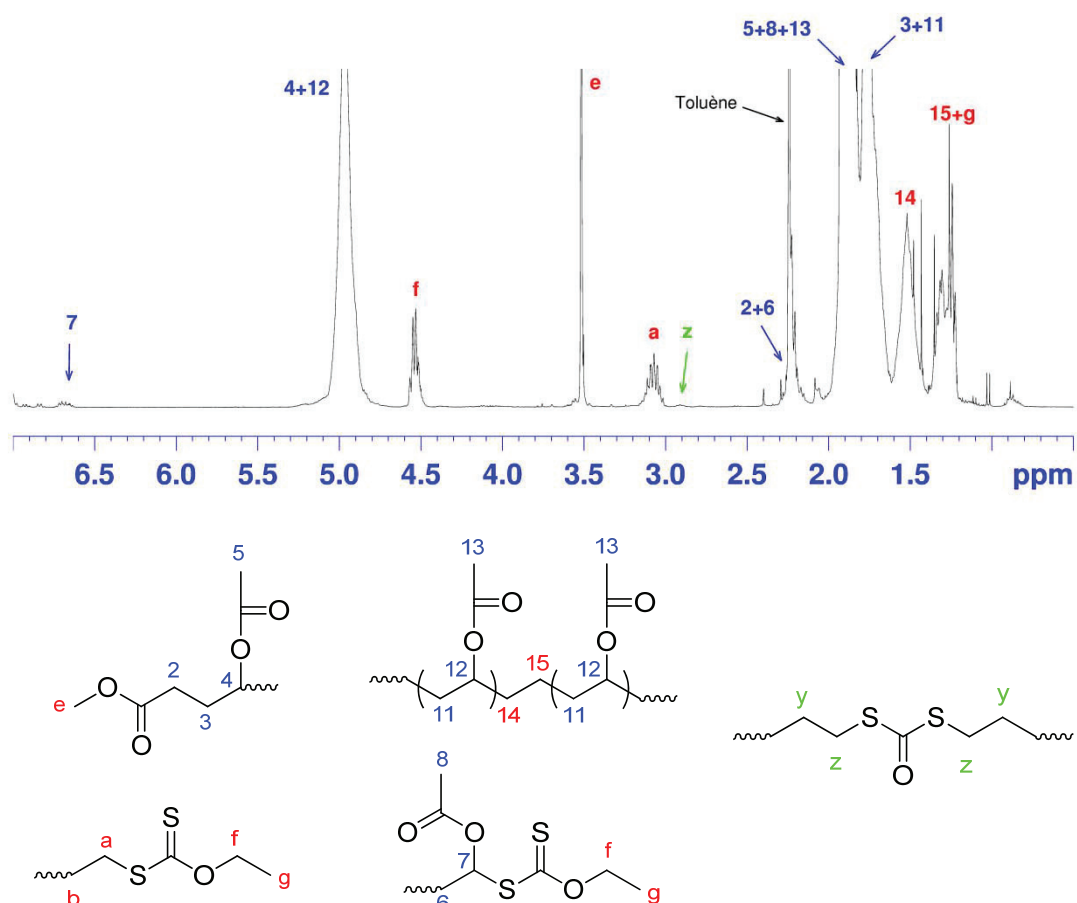
Figure 17. Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'EVA contenant 10 % molaire de VAc après 5h de polymérisation (188 Copo38, 1 640 g/mol, expérience 8 du Tableau 6). Acquisition réalisée dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  2/1 v/v à 90 °C.

### c) EVA contenant 80 % d'acétate de vinyle

La polymérisation de l'éthylène à 20 bar dans 50 mL de VAc conduit à la formation d'un copolymère statistique contenant 80 % molaire de VAc (expériences 10 à 13 du Tableau 6). Ces EVA sont totalement amorphes et présentent des enchaînements moyens de cinq unités VAc séparées par des unités éthylène majoritairement isolées. Les enchaînements d'éthylène comportent en moyenne 1,3 unités. Contrairement aux autres EVA, celui-ci est soluble dans le milieu réactionnel quel que soit la durée de la polymérisation.

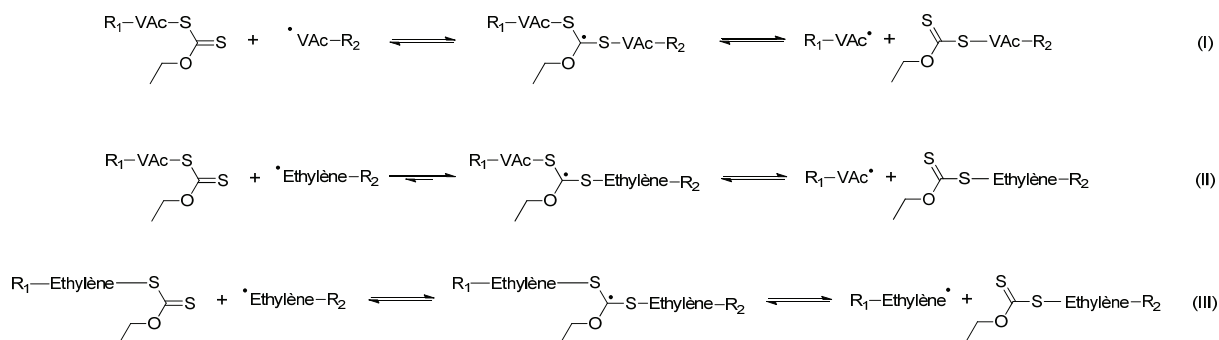
Comme précédemment, on observe une augmentation des masses molaires avec l'augmentation du rendement (Figure 15-2c). Les distributions de masses molaires se déplacent intégralement vers les hautes masses au cours de la réaction, mais leurs largeurs sont plus importantes que pour les autres EVA ( $D > 2$ , Figure 15-1c). Cela indique une croissance hétérogène des chaînes de polymères, et donc que la réaction de transfert sur la fonction thiocarbonylthio se fait mal.

L'analyse RMN révèle encore une fois que les fonctions xanthate de *O*-éthyle sont portées essentiellement par des unités éthylène, comme le montre les intensités des signaux **a** (3,1 ppm) et **7** (6,7 ppm), qui correspondent respectivement aux unités éthylène et VAc reliées au soufre de la fonction xanthate (Figure 18). Les spectres montrent également que le xanthate est transformé en fonction *S,S*-dithiocarbonate au cours de la polymérisation.



**Figure 18.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'EVA contenant 80 % molaire de VAc après 20 min de polymérisation (278 Copo75, 1 950 g/mol, expérience 10 du Tableau 6). Acquisition réalisée dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  2/1 v/v à 90 °C.

Les rapports de réactivité entre les deux monomères sont en faveur de l'éthylène lorsque la copolymérisation est réalisée dans les gammes de pression et température utilisées ( $r_{\text{éthylène}} = 4$  et  $r_{\text{VAc}} = 0,7$ ).<sup>30</sup> Il n'est donc pas surprenant que la majorité des chaînes soient terminées par une unité éthylène. De plus, si on considère les structures respectives des radicaux propagateurs mis en jeu, ceux terminés par une unité VAc sont probablement plus stables que ceux terminés par une unité éthylène. En conséquence, lorsqu'une fonction xanthate portée par une unité VAc réagit avec radical propagateur terminé par une unité éthylène, la fragmentation du radical intermédiaire se fera préférentiellement du côté du VAc (réaction II du Schéma 5). A l'inverse, si la fonction xanthate est portée par une unité éthylène, l'échange de la fonction xanthate entre deux chaînes de polymères ne peut avoir lieu que si le radical propagateur est lui-même terminé par une unité éthylène (réaction III). Les unités éthylènes portant la fonction xanthate ne pouvant pas être facilement remplacées par un acétate de vinyle, toutes les chaînes sont donc rapidement (et presque exclusivement) terminées par un éthylène.



**Schéma 5. Mécanisme de fragmentation sélective du radical intermédiaire en copolymérisation par RAFT de l'éthylène et de l'acétate de vinyle.**

La Figure 15-4 représente l'évolution du %SO, c'est-à-dire le taux de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate, en fonction du temps de polymérisation. On remarque que la transformation du xanthate s'effectue à la même vitesse qu'en homopolymérisation de l'éthylène jusqu'à 2h de réaction. Au-delà de cette durée, la transformation semble s'accélérer. Il faut cependant noter que la précision de la mesure du %SO à 3h et 5h est mauvaise du fait de la masse molaire élevée des copolymères analysés. Les signaux considérés (2,9 et 3,1 ppm) pour le calcul sont très peu intenses et « noyés » dans le pied des signaux principaux du polymère.

L'homopolymérisation par RAFT du VAc est mieux contrôlée que celle de l'éthylène par le XO-Et, car la fragmentation du groupement stabilisant éthoxy n'est pas possible avec le VAc. Pourtant lorsque les deux monomères sont copolymérisés dans un milieu riche en VAc, le contrôle de la polymérisation est moins bon que si la réaction est réalisée dans un milieu est riche en éthylène. En effet, la vitesse de fragmentation du groupement **Z** est la même quel que soit le ratio éthylène/acétate de vinyle (Figure 15-4) mais les dispersités augmentent avec la quantité de VAc. Cela indique un mauvais échange de la fonction xanthate. La différence de stabilité entre les radicaux issus de l'éthylène et du VAc explique en partie pourquoi l'équilibre qui assure le contrôle de la réaction est perturbé (Schéma 5).

Il faut également noter que la vitesse de copolymérisation est fortement augmentée lorsque la réaction est conduite dans un milieu riche en VAc (rendements sont multipliés par 10 entre EVA à 2 % et EVA à 80 %). Cette accélération de la vitesse de polymérisation implique une consommation plus rapide du VAc, dont la concentration n'est pas maintenue constante contrairement à celle de l'éthylène. Une légère dérive de composition est donc observable dans les copolymères. De plus, la conversion importante en VAc (80 %) en fin de réaction conduit à une augmentation de la viscosité du milieu de polymérisation, ce qui peut avoir un effet négatif sur la qualité du contrôle.

#### d) Autres compositions de copolymères

La copolymérisation de l'éthylène et du VAc a été réalisée avec d'autres ratios éthylène/VAc. Des EVA contenant 30, 40 et 50 % molaire de VAc ont été synthétisés mais aucune cinétique n'a été réalisée pour ces ratios. Les conditions de polymérisation et les caractéristiques des polymères sont récapitulées dans le Tableau 7.

**Tableau 7. Synthèse par polymérisation par RAFT d'EVA à différent taux de VAc en présence de XO-Et.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	%SO <sup>d</sup>	%VAc <sub>n</sub> <sup>e</sup>	%VAc <sub>m</sub> <sup>e</sup>	Lv <sup>f</sup>
1	166 Copo22	4,93	280 <sup>b</sup>	1,77	56	32	59	1,5
2	160 Copo17	-	6 400 <sup>c</sup>	1,61	45	42	69	1,9
3	162 Copo19	25,65	13 100 <sup>c</sup>	2,16	NA	52	77	2,3

**a :** EVA 30% : 3h, 70°C, 50 bar, DMC/VAc 75/25 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.

EVA 40% : 3h, 70°C, 50 bar, DMC/VAc 50/50 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.

EVA 50% : 5h, 70°C, 50 bar, DMC/VAc 24/75 v/v 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Et/AIBN = 10.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Déterminées par CES-THF avec une calibration PS.

**d :** Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

**e :** Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

**f :** Déterminé par RMN <sup>13</sup>C à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v (voir partie expérimentale).

Les copolymères synthétisés présentent des distributions de masses molaires relativement étroites mais dont les largeurs augmentent avec la quantité de VAc, ce qui est conforme aux observations précédentes. Les copolymères sont également fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle.

La présence de fonction *S,S*-dithiocarbonate a été confirmée par RMN. Le %SO mesurée pour l'EVA à 40 % d'acétate de vinyle est inférieur à ceux mesurés pour les EVA contenant moins de VAc mais comparable à celui de l'EVA à 80%. L'explication est la même que précédemment. La mesure par RMN devient de moins en moins précise avec l'augmentation des masses molaires. C'est pour cette raison qu'aucune valeur n'est donnée pour le copolymère à 50%.

#### e) Conclusion

Dans cette partie nous avons montré que la copolymérisation de l'éthylène et du VAc peut être contrôlée par le XO-Et. Quelle que soit la quantité de VAc, les masses molaires augmentent linéairement avec le rendement. Les distributions de masses molaires se déplacent intégralement vers les hautes masses mais leurs largeurs augmentent avec la quantité de VAc. Les polymères sont également fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle.

Cependant, quelle que soit la quantité de VAc ajoutée au milieu de polymérisation, la fonction xanthate est presque exclusivement portée par une unité éthylène. La fragmentation du groupement stabilisant éthyle est donc toujours possible. Ce qui est confirmé par les analyses RMN.

L'ajout de VAc dans le milieu de polymérisation n'est pas donc pas une solution pour améliorer le contrôle de la polymérisation de l'éthylène. Cependant, il est intéressant de pouvoir synthétiser toute la gamme de composition des EVA tout en contrôlant la copolymérisation par technique de RAFT.

### III.3.2 Extension de chaînes

Les EVA fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (EVA-xanthate) ont été étendus avec un second bloc afin d'obtenir des copolymères à blocs EVA-*b*-X. La nature du second bloc a été variée : PVAc, PE ou EVA.

#### a) Extension à l'aide d'acétate de vinyle

Dans la partie abordant l'extension du PE-xanthate avec un bloc de PVAc, nous avons montré que cette réaction n'est pas possible. Nous avons émis l'hypothèse que la différence de stabilité des radicaux propagateurs terminés par un motif éthylène ou VAc est la cause principale de cet échec. La fonction xanthate des EVA étant exclusivement portée par des unités éthylènes, nous nous attendions donc à ne pas pouvoir étendre ces copolymères avec un bloc de PVAc. Cependant, la solubilité du macro-agent RAFT dans le milieu de polymérisation peut également être mise en cause. Nous avons donc vérifié son importance. Dans un premier temps, la réaction d'extension de chaînes a été réalisée à partir d'EVA insoluble dans le VAc, pour servir de référence. La réaction a ensuite été effectuée avec un EVA soluble.

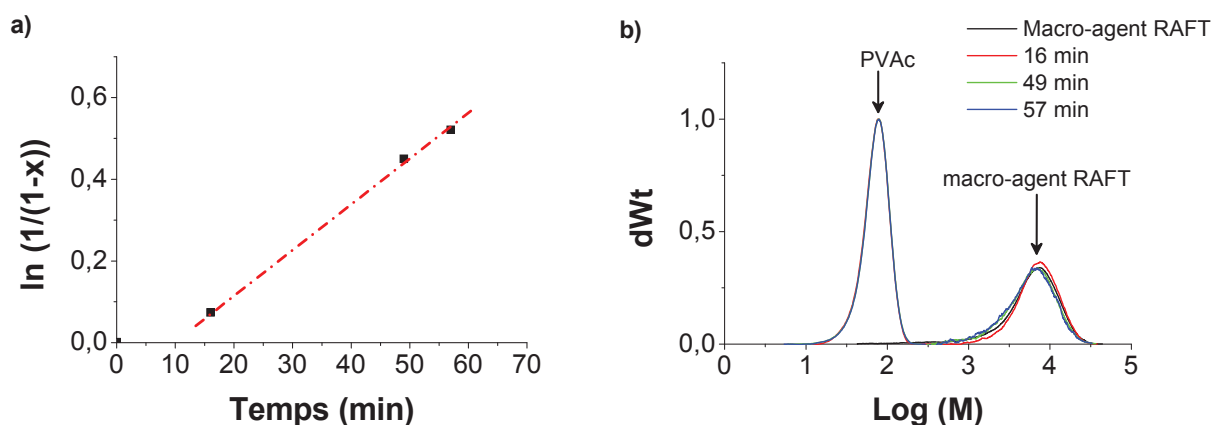
Un EVA contenant 10% molaire de VAc et fonctionnalisé par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (EVA<sub>10</sub>-xanthate, 188 Copo38,  $M_n = 1\,640$  g/mol, %SO de 44 %, expérience 8 du Tableau 6) a été utilisé comme macro-agent RAFT pour contrôler la polymérisation du VAc. L'extension du EVA<sub>10</sub>-xanthate (1,5 g) a été effectuée à 80 °C dans un mélange DMC/VAc (20 mL/20 mL) avec 8,2 mg d'AIBN. Le suivi de la polymérisation est résumé dans le Tableau 8.

**Tableau 8. Extension à l'aide de VAc d'un EVA-xanthate contenant 10% molaire de VAc et de 1 640 g/mol.<sup>a</sup>**

Référence	Temps	Conversion (%)
199 Copo45-0	0	0
216 Copo45-1	16	7,2
216 Copo45-2	49	36,2
216 Copo45-3	57	40,6

a : 80 °C, DMC 20 mL, VAc 20 mL, AIBN 8,2 mg, ratio EVA<sub>10</sub>-xanthate/AIBN = 8.





**Figure 19. Extension à l'aide de VAc d'un EVA-xanthate contenant 10% molaire de VAc et de 1 640 g/mol (80 °C, DMC 20 mL, VAc 20 mL, AIBN 8,2 mg, ratio EVA-xanthate/AIBN = 8).**

**a) Cinétique de polymérisation.**

**b) Evolutions des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation (mesurées par CES-TCB avec une calibration PS).**

La réaction d'extension de chaînes conduit à la consommation d'une partie du VAc comme le montre l'augmentation de la conversion en VAc au cours de la réaction (Figure 19-a). Cependant, les chaînes de PVAc formées ne semblent pas être liées à celles de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate. Les chromatogrammes du polymère obtenu après la réaction montrent la présence de deux populations distinctes (Figure 19-b). La première, de 3 900 g/mol, correspond à la masse molaire de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate (avec une calibration PS). La seconde, de masse molaire inférieure à 100 g/mol, correspond au PVAc formé. Comme cela a déjà été mentionné, les colonnes utilisées pour CES-TCB ne sont pas adaptées pour l'analyse de PVAc. Le polymère récupéré a été placé sous agitation dans du THF et la fraction soluble a été analysée par CES-THF. Cette fois, le chromatogramme ne possède qu'une seule famille de polymère, ayant une masse molaire de 170 000 g/mol, qui correspond à l'homopoly(acétate de vinyle).

En résumé, l'extension de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate avec un bloc de PVAc ne s'est pas produite. Afin de confirmer que la solubilité du macro-agent RAFT n'est pas le facteur principal responsable de l'échec de la réaction, la synthèse du copolymère EVA-*b*-PVAc a été tentée à partir d'un autre EVA-xanthate soluble dans le mélange DMC/VAc à 80 °C.

Un EVA contenant 40% molaire de VAc et fonctionnalisé par une extrémité xanthate de *O*-éthyle (EVA<sub>40</sub>-xanthate) a été synthétisé (*160 Copo17*,  $M_n = 6\,400$  g/mol, %SO de 45 %, expérience 2 du Tableau 7). Cette réaction a été effectuée à 70 °C, sous 50 bar d'éthylène, dans un mélange DMC/VAC 25 mL/25 mL et avec 50 mg d'AIBN sur une durée de 3h. 10 équivalents de XO-Et par rapport à la quantité d'amorceur ont servi à contrôler la polymérisation. L'extension de l'EVA<sub>40</sub>-xanthate (3,3 g) a ensuite été exécutée dans une seconde étape à 80 °C dans un mélange DMC/VAc (10 mL/10 mL) avec 9,1 mg d'AIBN. Le suivi de la polymérisation est résumé dans le Tableau 9.



Tableau 9. Extension à l'aide de VAc d'un EVA-xanthate contenant 40% molaire de VAc et 6 400 g/mol.<sup>a</sup>

Référence	Temps	Conversion (%)
196 Copo44-0	0	0
196 Copo44-1	14	3,8
196 Copo44-2	33	12,9
196 Copo44-3	45	16,9
196 Copo44-4	55	22,9
196 Copo44-5	66	25,5
196 Copo44-6	80	31,0
196 Copo44-7	89	34,1

a : 80 °C, DMC 10 mL, VAc 10 mL, AIBN 9,1 mg, ratio EVA<sub>40</sub>-xanthate/AIBN = 5.

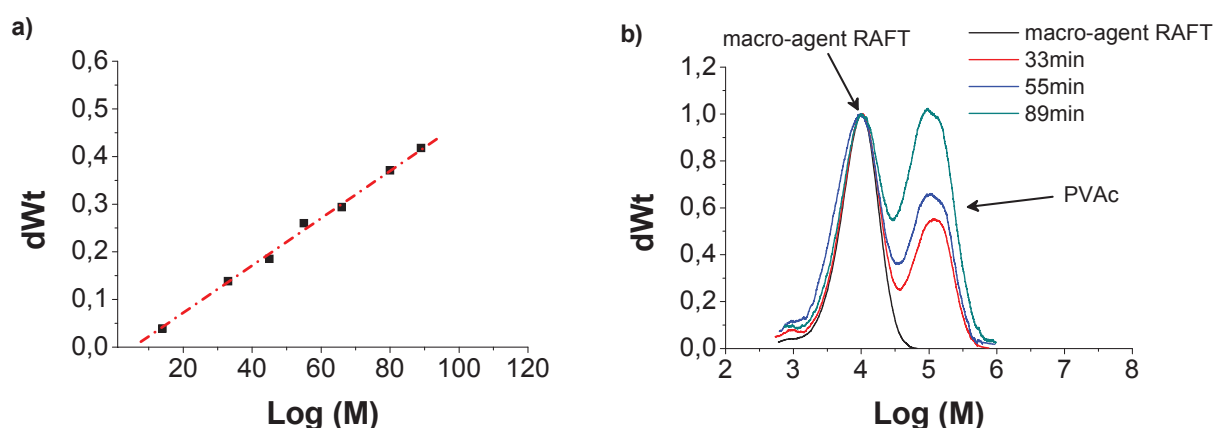


Figure 20. Extension à l'aide de VAc d'un EVA-xanthate contenant 40% molaire de VAc et de 6 400 g/mol (80 °C, DMC 20 mL, VAc 20 mL, AIBN 9,1 mg, ratio EVA-xanthate/AIBN = 5).

a) Cinétique de polymérisation.

b) Evolutions des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation (mesurées par CES-THF avec une calibration PS).

La polymérisation du VAc a lieu comme l'atteste l'augmentation de la conversion au cours de la réaction (Figure 20-a). Les distributions des masses molaires du polymère récupéré sont à nouveau bimodales quel que soit le temps de réaction (Figure 20-b). La polymère de 6 400 g/mol correspond au macro-agent RAFT tandis que la seconde est associée à l'homopoly(acétate de vinyle) formé. Comme précédemment, la formation des chaînes de PVAc semble se faire indépendamment du macro-agent RAFT. La solubilité de ce dernier ne serait donc pas suffisante pour assurer l'extension des chaînes.

La présence d'unités éthylène dans les EVA-xanthate ou les PE-xanthate est donc le facteur principal empêchant leur extension avec un bloc de PVAc. Les fonctions xanthate de ces deux polymères sont portées quasi-exclusivement par des unités éthylène, comme le montre les analyses RMN. Le radical intermédiaire, formé par l'addition d'un macroradical de PVAc sur la fonction xanthate, conduit donc inévitablement à la libération du macroradical du PVAc, car celui-ci est plus stable qu'un radical alkyle primaire (Schéma 4).

### b) Extension à l'aide d'éthylène

L'extension des EVA-xanthate étant impossible par un bloc de PVAc, nous nous sommes intéressés à la synthèse des copolymères à blocs EVA-*b*-PE. Dans cette réaction, les radicaux propagateurs sont des radicaux alkyles primaires, ils devraient donc pouvoir réactiver la croissance des chaînes d'EVA.

L'extension de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate (185 Copo35, 10 % molaire de VAc, 2 030 g/mol,  $\bar{D} = 1.85$ , %SO = 35 %, expérience 9 du Tableau 6) a donc été réalisée sur 2 g de copolymère à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC avec 7,5 mg d'AIBN. Le suivi de la réaction est résumé dans le Tableau 10. Les conditions de pression et de température et la nature du solvant sont les mêmes que pour l'homopolymérisation par RAFT de l'éthylène. Cependant, pour les raisons expliquées précédemment, (partie III.2.2a), la quantité de macro-agent RAFT a été réduite. Afin de mieux observer la croissance du bloc de PE, la réaction a été effectuée sur 3 et 5h. Pour conserver le même macro-agent RAFT pour les deux réactions, nous avons choisi de travailler avec l'EVA 185 Copo35, malgré son faible %SO (35 %).

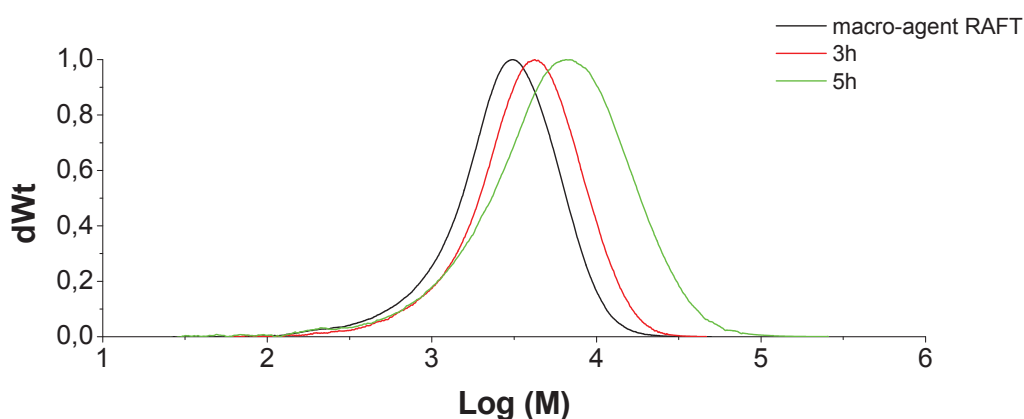
**Tableau 10. Extension à l'aide d'éthylène d'un EVA<sub>10</sub>-xanthate de 2 030 g/mol.<sup>a</sup>**

Exp.	Référence	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	%SO <sup>c</sup>
1	214 Copo56	3	0,10	2 660	1,83	35
2	212 Copo54	5	0,81	2 650	3,15	21

**a :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 10,9 mg, ratio macro-agent RAFT/AIBN = 8.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.



**Figure 21. Evolution des distributions de masses molaires au cours de l'extension d'un EVA<sub>10</sub>-xanthate de 2 030 g/mol par un bloc de PE.**

Les polymères obtenus ont été caractérisés par CES-TCB et par RMN. Les chromatogrammes de la Figure 21 montrent une seule distribution de masses molaires qui s'élargit avec le temps de réaction. Cet élargissement résulte de l'allongement d'une partie des chaînes du macro-agent RAFT. Le %SO de l'EVA-xanthate utilisé n'est que de 35 %, ce qui explique pourquoi le réamorçage est si

peu efficace. Néanmoins, contrairement aux tentatives d'extension de chaînes avec un bloc de PVAc, aucun homopolymère n'est observé. La synthèse de copolymères à blocs EVA-*b*-PE est donc possible à partir d'EVA fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle.

### c) Extension à l'aide d'un mélange d'éthylène et d'acétate de vinyle

L'extension d'un EVA-xanthate, contenant 10 % molaire de VAc, a également été réalisée avec un bloc d'EVA. La réaction a été effectuée sur le copolymère *213 Copo55* qui est identique de *185 Copo35* (expérience 9 du Tableau 6). Il a été obtenu par copolymérisation du VAc et de l'éthylène à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans un mélange de 50 mL de DMC/VAc 75/25 v/v avec 50 mg d'AIBN et 10 équivalents de XO-Et sur une durée de 7h. Cet EVA (EVA<sub>10</sub>-xanthate) possède une masse molaire de 2 000 g/mol et un %SO de 35 %.

L'extension de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate (2 g) a été réalisée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans un mélange de 50 mL de DMC/VAc 75/25 v/v, avec 7,4 mg d'AIBN sur une durée de 5h. Le polymère final (*215 Copo57*) a été caractérisé par RMN et CES en TCB (Tableau 11). Les conditions de polymérisations correspondent à celles utilisées pour l'extension de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate en PE. Seul le DMC est remplacé par un mélange DMC/VAc.

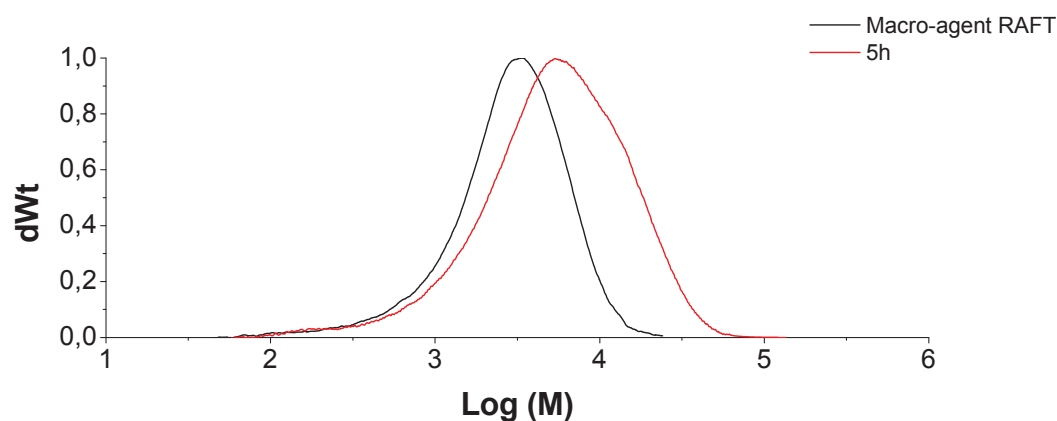
**Tableau 11. Allongement en éthylène/acétate de vinyle d'un EVA-xanthate à 10% molaire d'acétate de vinyle et de 2 000 g/mol.<sup>a</sup>**

Exp.	Référence	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	%SO <sup>c</sup>
1	215 Copo57	5	1,19	3 020	2,67	29

**a :** 70 °C, 200 bar, DMC/VAc 75/25 v/v 50 mL, AIBN 7,4 mg, ratio macro-agent RAFT/AIBN = 8

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C en TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.



**Figure 22. Evolution des distributions de masses molaires au cours de l'extension d'un EVA<sub>10</sub>-xanthate de 2 000 g/mol par un bloc de PE.**

Le déplacement de la distribution des masses molaires vers les hautes masses indique une extension de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate de départ (Figure 22). Cependant ce déplacement est accompagné d'un

élargissement de la distribution. L'allongement n'est donc pas effectué sur la totalité des chaînes de l'EVA<sub>10</sub>-xanthate, ce qui est cohérent avec son %SO de 35 %. L'analyse RMN du copolymère à bloc EVA-*b*-EVA montre qu'une partie des fonctions xanthate a été transformée en groupement *S,S*-dithiocarbonate et que les fonctions restantes sont portées par les unités éthylène. Ainsi, il est donc possible d'étendre EVA-xanthate avec un second bloc d'EVA.

### III.3.3 Conclusion

Le XO-Et est connu pour être un bon agent RAFT pour l'homopolymérisation du VAc.<sup>18</sup> Nous avons également montré qu'il offre un certain contrôle sur l'homopolymérisation de l'éthylène. Dans cette partie nous avons mis en évidence que le XO-Et peut aussi contrôler la copolymérisation statistique de l'éthylène et du VAc dans une certaine mesure. Les EVA synthétisés présentent des  $M_n$  qui augmentent linéairement avec la conversion. Les distributions de masses molaires se déplacent intégralement vers les hautes masses mais leurs largeurs augmentent avec le taux d'incorporation du VAc dans le copolymère. Cela a été expliqué par la différence de stabilité entre les radicaux issus de l'éthylène et du VAc qui perturbe l'équilibre d'addition/fragmentation assurant le contrôle de la polymérisation.

Nous avons également montré que les copolymères synthétisés sont fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle. Comme pour l'homopolymérisation de l'éthylène, la fonctionnalisation diminue progressivement au cours de la réaction. La vitesse de transformation de la fonction xanthate en fonction *S,S*-dithiocarbonate ne semble pas affectée par la présence du VAc car elle est portée quasi-exclusivement par des unités éthylène, quelle que soit le taux d'insertion du VAc dans le copolymère.

Le caractère vivant de la polymérisation a été confirmé par la synthèse de copolymères à blocs EVA-*b*-PE et EVA-*b*-EVA à partir d'EVA fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle. La croissance du second bloc est contrôlée malgré la perte progressive de la fonction xanthate.

L'ajout de VAc dans le milieu réactionnel pour la polymérisation de l'éthylène en présence du XO-Et ne permet donc pas de ralentir la fragmentation du groupement stabilisant éthoxy. Pour améliorer le contrôle de la polymérisation nous avons donc décidé de changer d'agent RAFT. La suite de ce chapitre se focalisera essentiellement sur l'étude de trithiocarbonates, d'un autre xanthate et d'un dithiocarbamate.

## III.4 Changement d'agent de transfert

Dans la partie précédente, nous avons montré que le XO-Et permet d'assurer le contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Cependant, la qualité du contrôle diminue au cours de la polymérisation à cause de la fragmentation du groupement stabilisant qui réduit peu à peu la quantité de fonctions xanthate dans le milieu réactionnel. Dans cette partie, nous allons considérer dans un premier temps l'utilisation de trithiocarbonates symétriques pour mettre à profit cette fragmentation. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à de nouveaux agents RAFT moins favorables à cette fragmentation.

### III.4.1 Utilisation des trithiocarbonates

A l'opposé de l'étude visant à supprimer la fragmentation au niveau du groupement stabilisant de l'agent RAFT, nous avons examiné la possibilité de mettre à profit cette fragmentation. Pour cela, nous avons considéré l'utilisation des *S,S*-dialkyl-trithiocarbonates. Nous savons que la liaison carbone – oxygène des groupements éthoxy du XO-Et peut être rompue pendant la polymérisation de l'éthylène, conduisant à la formation d'une fonction *S,S*-dialkyl-dithiocarbonate inerte en polymérisation. En remplaçant l'oxygène par un soufre, cette fragmentation du groupement stabilisant devrait recréer un trithiocarbonate capable de contrôler la polymérisation (Schéma 6).

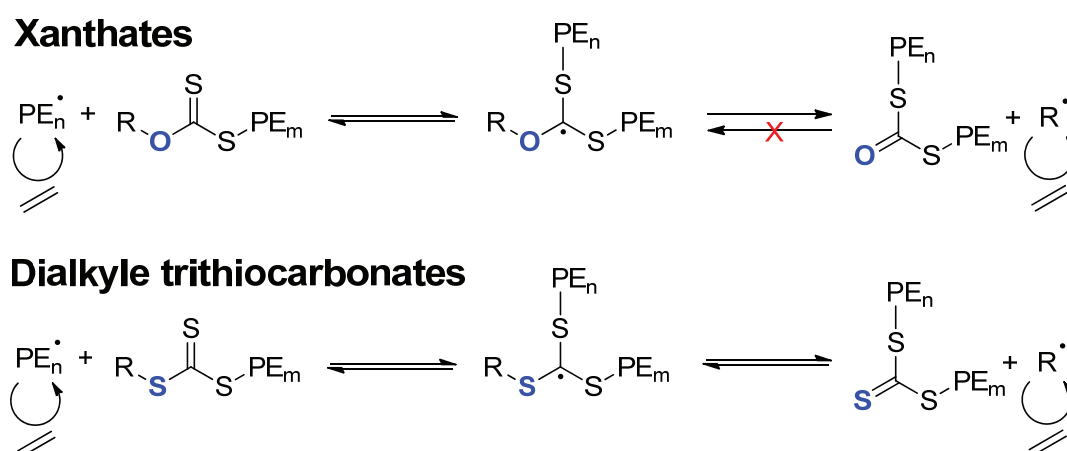
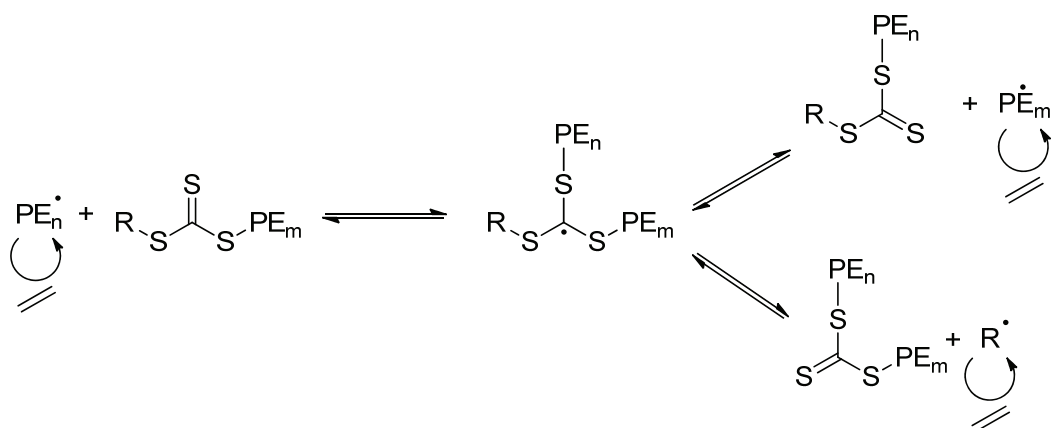


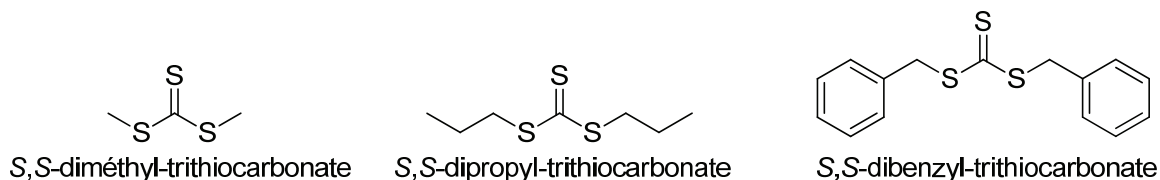
Schéma 6. Comparaison des mécanismes de fragmentation entre les xanthates et les trithiocarbonates symétriques.

Ce mécanisme de fragmentation est une particularité des trithiocarbonates symétriques bien connue qui permet la croissance deux chaînes de polymère par agent RAFT (Schéma 7). Plusieurs *S,S*-dialkyl-trithiocarbonates symétriques ont donc été testés en polymérisation de l'éthylène, bien que le contrôle de la polymérisation de monomères non-activés n'ait jamais été rapporté avec ce type d'agents RAFT.



**Schéma 7. Mécanisme théorique du contrôle de la polymérisation de l'éthylène par les *S,S*-dialkyl-trithiocarbonates symétriques.**

Le *S,S*-diméthyl-trithiocarbonate, le *S,S*-dipropyl-trithiocarbonate et le *S,S*-dibenzyl-trithiocarbonate (Figure 23) ont été utilisés comme agent RAFT pour la polymérisation radicalaire de l'éthylène à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC sur une durée de 3h. 50 mg d'AIBN ont été utilisés pour amorcer la polymérisation et la quantité de trithiocarbonate a été fixée à 10 équivalents par rapport à la quantité d'amorceur. Malheureusement, quel que soit le temps de polymérisation, aucun polymère n'a été obtenu.

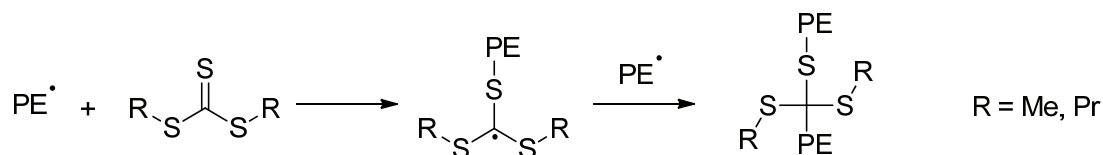


**Figure 23. Structure des *S,S*-dialkyl-trithiocarbonates symétriques testés en polymérisation par RAFT de l'éthylène.**

Le mécanisme de contrôle de la polymérisation par RAFT implique l'addition des radicaux propagateurs sur l'agent de transfert et la fragmentation des radicaux intermédiaires formés. L'absence de polymérisation implique une anomalie sur une de ces deux réactions. Si l'addition des radicaux propagateurs sur l'agent RAFT n'avait pas lieu, l'éthylène devrait être polymérisé de manière identique à une polymérisation radicalaire conventionnelle. C'est donc l'absence de réaction de fragmentation qui induit l'inhibition.

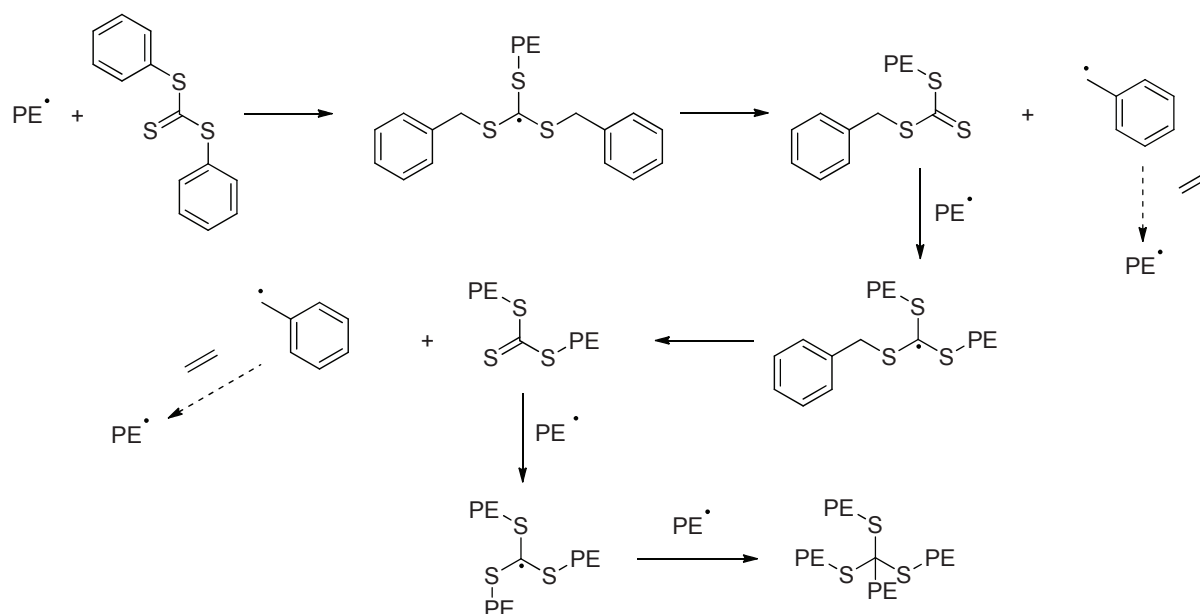
Les trithiocarbonates possèdent des doubles liaisons C=S fortement activées vis-à-vis des radicaux par la présence de deux groupements thioalkyle. Ces groupements contribuent également à la stabilisation du radical intermédiaire formé. Par conséquent, si la réaction de fragmentation n'est pas efficace, les radicaux intermédiaires sont alors stables et les trithiocarbonates se transforment en piège à radicaux.

Les groupements méthyle et propyle étant de mauvais groupements partants, l'addition d'un radical propagateur doit probablement créer un radical intermédiaire avec une durée de vie non négligeable. A partir ce constat, deux situations peuvent expliquer l'inhibition : soit le radical est stable dans les conditions de polymérisation et reste sous cette forme, soit il intervient dans une réaction de terminaison irréversible avec un autre radical propagateur (Schéma 8).



**Schéma 8. Mécanisme d'inhibition de la polymérisation radicalaire de l'éthylène par le *S,S*-diméthyl-trithiocarbonate et le *S,S*-dipropyl-trithiocarbonate.**

Dans le cas du *S,S*-dibenzyl-trithiocarbonate, les groupements benzyle sont de meilleurs groupements partant. Donc s'ils permettent la fragmentation du radical intermédiaire, l'inhibition doit être liée à leur incapacité à réamorcer la polymérisation de l'éthylène ou les radicaux propagateurs formés doivent très rapidement piégés par le trithiocarbonate (Schéma 9).



**Schéma 9. Mécanisme d'inhibition de la polymérisation radicalaire de l'éthylène par le *S,S*-dibenzyl-trithiocarbonate.**

Les trithiocarbonates ne sont donc pas des agents RAFT adaptés à la polymérisation de l'éthylène. Leur présence inhibe la réaction, probablement à cause de la trop grande stabilisation du radical intermédiaire apportée par les groupements thioalkyle.

### III.4.2 Utilisation du xanthate de *O*-méthyle

Le *S*-2-méthoxy-2-oxoéthyle dithiocarbonate de *O*-méthyle, qui sera appelé plus simplement *xanthate de O-méthyle* ou *XO-Me* (Figure 24) est un autre xanthate capable de contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle.<sup>29</sup> Les radicaux méthyles étant moins stables que les radicaux éthyles, la rupture de la liaison O-C devrait être moins favorable avec le XO-Me qu'avec le XO-Et. Ainsi, cet agent de transfert semble être un meilleur candidat pour contrôler la polymérisation radicalaire de l'éthylène.

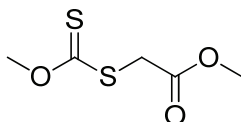


Figure 24. Structure du xanthate de *O*-méthyle (XO-Me).

#### III.4.2.1 Cinétique de polymérisation

Une cinétique de polymérisation de l'éthylène a été conduite en présence du XO-Me à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène et dans 50 mL de DMC. 50 mg d'AIBN ont été utilisés pour amorcer la polymérisation. La quantité de XO-Me a été fixée à 10 équivalents par rapport à la quantité d'amorceur. Les caractéristiques du PE obtenus pour chaque point de la cinétique sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Homopolymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du XO-Me.<sup>a</sup>

Exp.	Références	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	$M_n$ Théo (g/mol) <sup>c</sup>	%SO <sup>d</sup>	$T_f^e$ (°C)	Crist. <sup>e</sup> (%)
1	277 PE145	1	0,76	220	2,3	250	97	-	-
2	283 PE147	2	1,76	460	1,7	570	93	106	55
3	275 PE143	3	2,63	940	1,4	850	88	108	52
4	282 PE146	5	3,91	1 390	1,8	1 290	62	114	48
5	274 PE142	7	5,38	1 820	2,3	1 750	60	109	58

a : 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Me/AIBN = 10.

b : Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

c :  $M_n$  théoriques calculées à partir de l'Equation 1 du Chapitre I (partie I.4.2.2).

d : Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

e : Déterminés par DSC.

Au cours de cette cinétique, on observe une augmentation linéaire des masses molaires avec l'augmentation du rendement (Figure 25-a). Cette évolution des  $M_n$  est identique à celle obtenue en polymérisation par RAFT de l'éthylène avec le XO-Et. Pareillement, la vitesse de polymérisation est équivalente pour les deux xanthates (Figure 25-b).

Les chromatogrammes des polymères synthétisés en présence du XO-Me indiquent une variation dans la largeur des distributions de masses molaires au cours de la réaction (Figure 25-c). Comme pour polymérisation avec le XO-Et, la dispersité diminue pendant les trois premières heures de la réaction pour ensuite remonter à sa valeur initiale. Les largeurs des distributions restent



néanmoins inférieures à celles obtenues en polymérisation radicalaire conventionnelle (expériences 6 à 13 du Tableau 1).

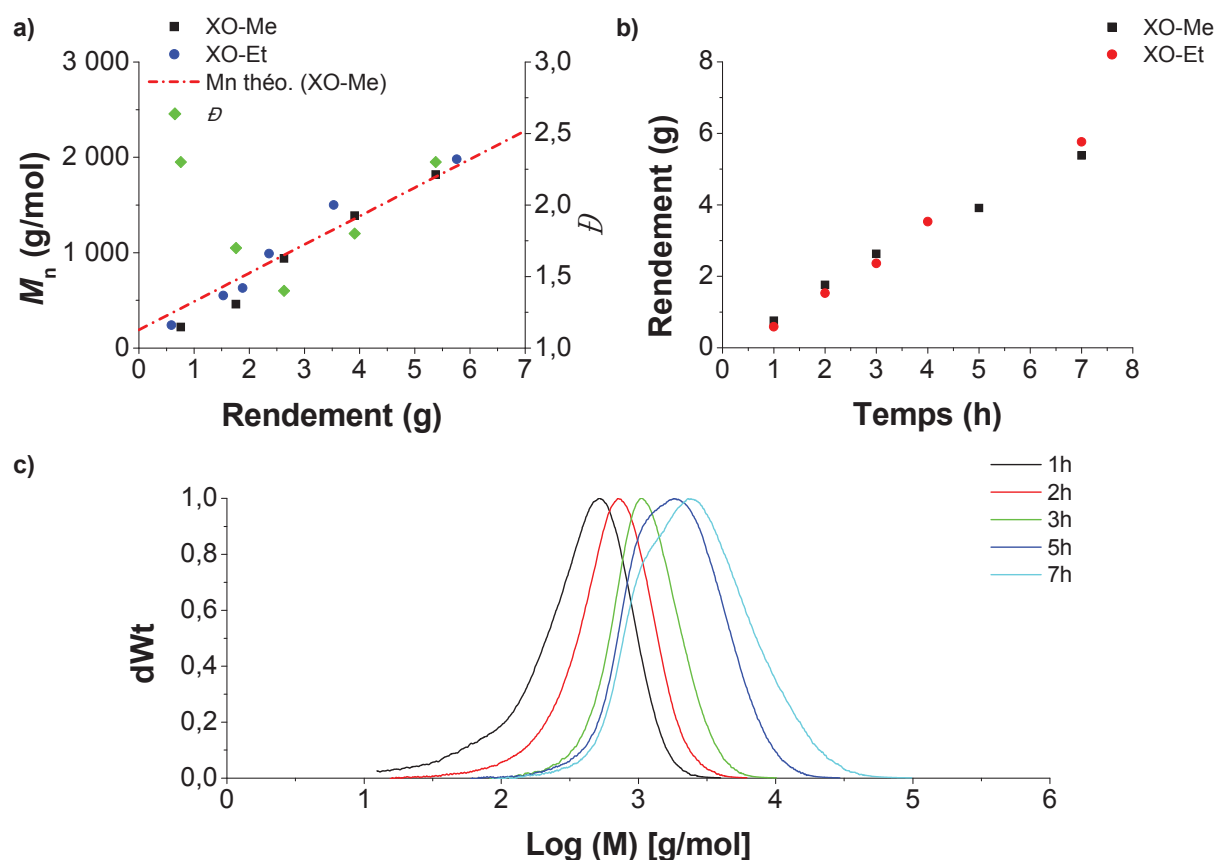


Figure 25. . Polymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du XO-Me (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-me/AIBN = 10).

a) Evolution des masses molaires moyenne en nombre en fonction du rendement.

b) Cinétique de polymérisation.

c) Evolutions des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation.

La fonctionnalisation des polymères par une extrémité xanthate de *O*-méthyle est confirmée par les RMN  $^1\text{H}$  (Figure 26) grâce à la présence des signaux caractéristiques des fonctions ester (*c*, *d* et *e*) et xanthate de *O*-méthyle (*a*, *b*, et *f*). La formation du sous produit *S,S*-dialkyle-dithiocarbonate est mise en évidence par le signal correspondant à 2.9 ppm (*z*). L'accumulation du sous produit est néanmoins plus lente lorsque le XO-Me est utilisé comme agent de transfert. Ce ralentissement est mis en évidence sur la Figure 27 qui représente l'évolution du %SO en fonction du rendement.

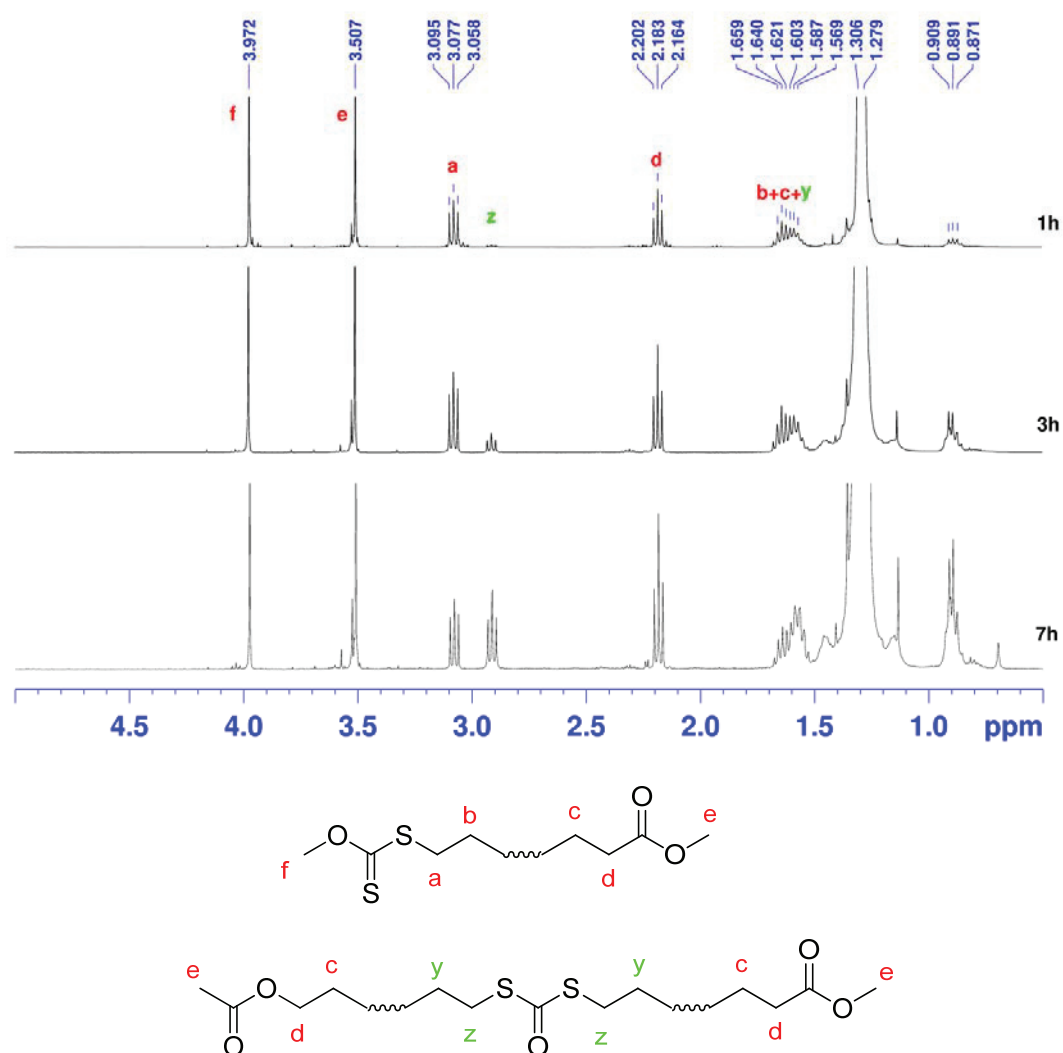


Figure 26. . Spectres RMN  $^1\text{H}$  des PE synthétisés par polymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du XO-Me (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio XO-Me/AIBN = 10). Acquisitions effectuées à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v. Les spectres correspondent, du haut vers le bas, aux polymères des expériences 1, 3 et 5 du Tableau 12.

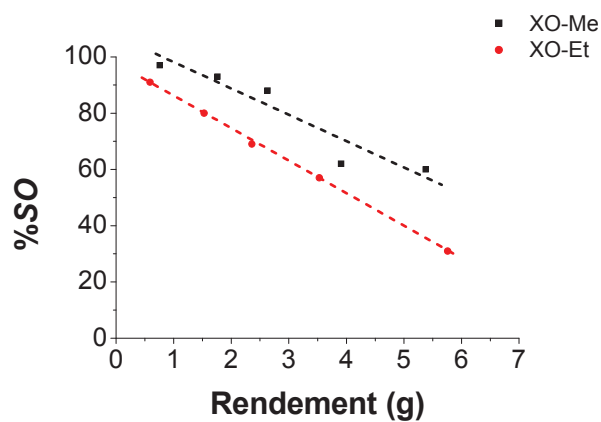


Figure 27. Evolution du %SO des PE synthétisés par polymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du XO-Et et du XO-Me.

Comme cela était attendu, le XO-Me offrirait donc un meilleur contrôle de la polymérisation de l'éthylène que le XO-Et. Les masses molaires augmentent toujours linéairement avec le rendement et leurs distributions sont étroites. En revanche, le %SO diminue moins rapidement avec le XO-Me : après 7h de réaction, le taux de fonctionnalisation est deux fois plus élevé que celui mesuré pour les PE obtenus avec le XO-Et.

### III.4.2.2 Extension de chaînes

Afin d'estimer le taux de fonctionnalisation réelle, c'est-à-dire en prenant en compte les chaînes mortes issues des réactions de terminaison irréversibles, des PE synthétisés par polymérisation par RAFT en présence du XO-Me, ces polymères ont été étendus par un second bloc de PE. Les effets sur la qualité du réamorçage de la longueur du macro-agent RAFT et de sa pré-solubilisation avant la polymérisation ont été étudiés.

**Tableau 13. Extension de PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Me par un second bloc de PE.**

Exp.	Références	Solvant	macroRAFT	Rdt. (g) <sup>d</sup>	$M_n$ (g/mol) <sup>e</sup>	$\bar{D}^e$	%SO <sup>f</sup>
1	284 PE148 <sup>a</sup>	DMC	275 PE143 940 g/mol %SO : 88	1,54	2 800	3,13	55
2	302 PE162 <sup>b</sup>	DMC	283 PE147 460 g/mol %SO : 93	0,55	2 400	2,28	80
3	304 PE163 <sup>c</sup>	TCB	282 PE146 1 400 g/mol %SO : 62	0	-	-	-

**a :** 5h, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 17,5 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 9.

**b :** 1h45, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 11,3 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 11.

**c :** 5h, 70 °C, 200 bar, TCB 50 mL, AIBN 10,5 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 8.

**d :** Le rendement représente la quantité de polymère produit pendant la réaction d'allongement (il ne contient pas la quantité initiale de macro-agent RAFT).

**e :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

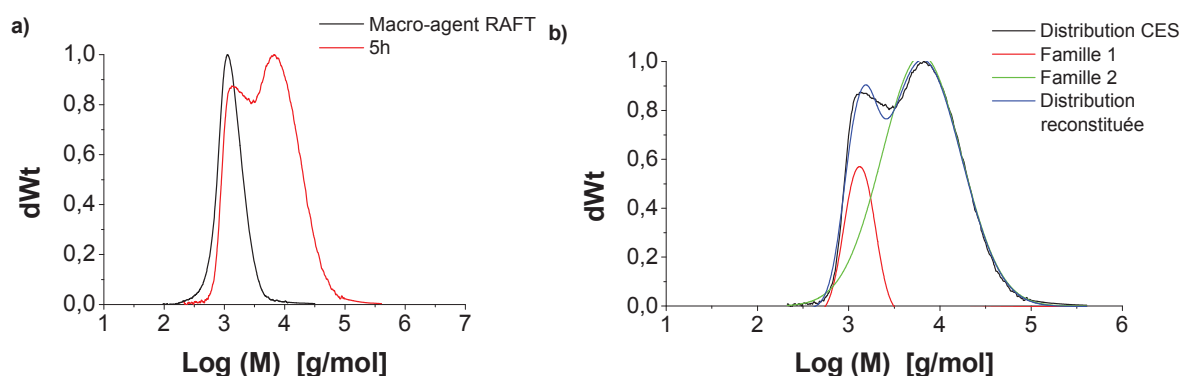
**f :** Pourcentage de fonctions dithiocarbonate sous la forme de xanthate. Déterminés par RMN <sup>1</sup>H à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

#### a) DMC comme solvant de polymérisation

La réaction d'extension a été réalisée dans un premier temps sur un PE fonctionnalisé par un groupement xanthate de *O*-méthyle de 940 g/mol et dont le %SO est de 88 % (PE-xanthate<sub>Me-940</sub>, 275 PE143, expériences 3 du Tableau 12). La réaction a été effectuée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC sur une durée de 5h. Le réamorçage de la polymérisation est assuré par 17,5 mg d'AIBN (expérience 1 du Tableau 13). La quantité de macro-agent RAFT est de 9 équivalents par rapport à la quantité d'amorceur.

Le chromatogramme du polymère obtenu montre une distribution des masses molaires bimodale (Figure 28-a). La famille de basse masse molaire (famille 1) correspond à la fraction du PE-

xanthate<sub>Me-940</sub> n'ayant pas réagit. Celle de haute masse molaire (famille) représente les chaînes qui ont été étendues. La déconvolution du chromatogramme a permis d'estimer les masses molaires de chaque famille ainsi que leurs proportions massiques (Figure 28-b). La famille 1 aurait une masse molaire de 1 300 g/mol ( $\bar{D} = 1,1$ ), tandis que la famille 2 aurait une masse molaire de 3 800 g/mol ( $\bar{D} = 2,6$ ) et représenterait 63 % molaire du polymère récupéré.



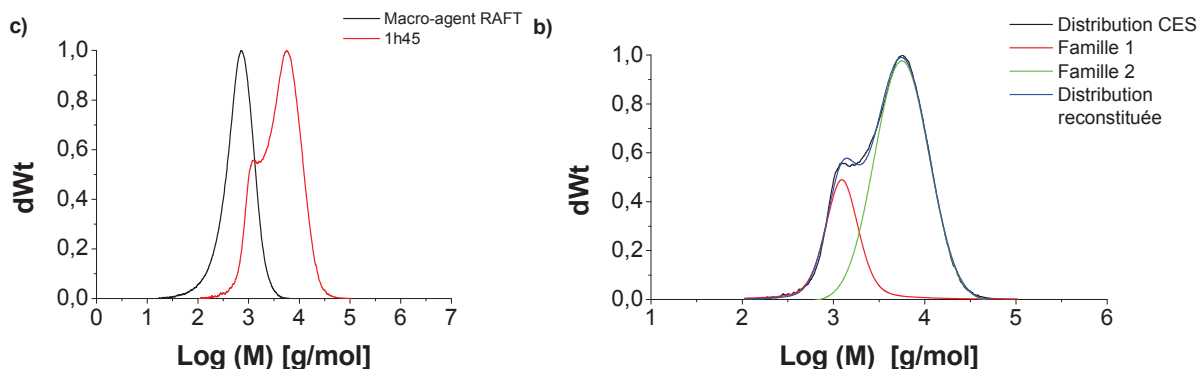
**Figure 28. Extension de PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Me par un bloc de PE (5h, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 17,5 mg, ratio PE-xanthate<sub>Me-940</sub> /AIBN = 9).**

**a) Comparaison des distributions de masses molaires du macro-agent RAFT et du polymère final.**

**b) Déconvolution de la distribution de masses molaires du polymère final.**

D'après l'analyse CES-TCB du polymère, l'extension du PE-xanthate<sub>Me-940</sub> par un bloc de PE serait moins bonne que celle d'un PE-xanthate synthétisé en présence du XO-Et (PE-xanthate<sub>Et</sub>, III.2.2a). Cela implique que le nombre de chaînes mortes dans le PE-xanthate<sub>Me</sub> est plus important ou que ses fonctions xanthate sont moins accessibles. Il nécessaire de rappeler que les PE utilisés comme macro-agent RAFT ne sont jamais solubles dans le DMC à 70 °C et que leur solubilité dans le milieu réactionnel est inconnue sous 200 bar d'éthylène. La masse molaire du PE-xanthate<sub>Me-940</sub> (940 g/mol, expériences 3 du Tableau 12) étant deux fois élevée que celle du PE-xanthate<sub>Et</sub> (550 g/mol, expérience 2 du Tableau 1), sa solubilité serait peut être plus faible.

Pour observer l'impact de la masse molaire d'un PE-xanthate sur la qualité de son extension, la réaction d'extension de chaînes a été menée à partir d'un PE-xanthate de 460 g/mol (PE-xanthate<sub>Me-460</sub>, 283 PE147, expérience 2 du Tableau 12). La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions de pression et de température mais avec un temps plus court (1h45) (expérience 2 du Tableau 13). Le chromatogramme du polymère récupéré présente un épaulement (Figure 29-a). La déconvolution du chromatogramme (Figure 29-b) indique que la famille 1 aurait une masse molaire de 1 040 g/mol ( $\bar{D} = 1,8$ ), tandis que la famille 2 aurait une masse molaire de 5 000 g/mol ( $\bar{D} = 1,4$ ) et représenterait seulement 38 % molaire du polymère récupéré. Le nombre de chaînes vivantes du PE-xanthate<sub>Me-460</sub> serait donc encore plus faible que celui du PE-xanthate<sub>Me-940</sub>. Cela semble peu probable au vu de la qualité du contrôle de la polymérisation de l'éthylène en présence du XO-Me.



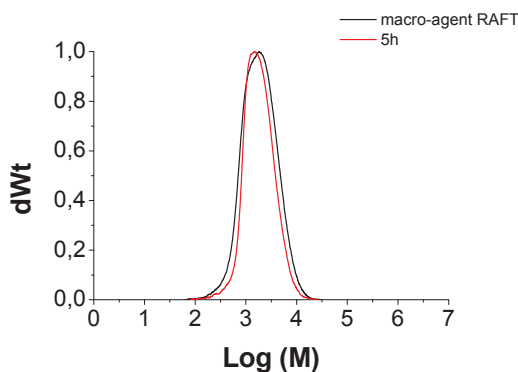
**Figure 29.** Extension de PE synthétisés par polymérisation RAFT en présence du XO-Me par un bloc de PE (1h45, 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 11,3 mg, ratio PE-xanthate<sub>Me-460</sub>/AIBN = 11).

a) Comparaison des distributions de masses molaires du macro-agent RAFT et du polymère final.  
b) Déconvolution de la distribution de masses molaires du polymère final.

### b) TCB comme solvant de polymérisation

La mauvaise qualité de l'extension des PE-xanthates avec un bloc de PE s'explique probablement par une difficulté à resolubiliser le polymère dans le milieu réactionnel. Pour améliorer la solubilité du macro-agent RAFT, le DMC a été remplacé par le TCB. Ce solvant a été choisi car il est utilisé couramment pour l'analyse des PE par CES à haute température. Le TCB a donc été testé comme solvant de polymérisation pour l'extension d'un PE portant une fonction xanthate de *O*-méthyle de 1 400 g/mol (du PE-xanthate<sub>Me-1400</sub>, 282 PEI46, expérience 4 du Tableau 12, %SO = 62 %) par un second bloc de PE.

La réaction a été réalisée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène et dans 50 mL de TCB. L'amorçage de la polymérisation est assuré par 10,5 mg d'AIBN. 8 équivalents de PE-xanthate<sub>Me-1400</sub> par rapport à la quantité d'amorceur sont utilisés pour contrôler la réaction (expérience 3 du Tableau 13). Avant la mise sous pression et l'introduction de l'amorceur dans le réacteur, le PE-xanthate<sub>Me-1400</sub> est solubilisé dans le TCB à 70 °C et sous atmosphère d'argon pendant 30 minutes. Après 5h de réaction, la masse de polymère récupérée et son chromatogramme sont identiques à ceux du PE-xanthate<sub>Me-1400</sub> initial (Figure 30). La polymérisation n'aurait donc pas eu lieu.



**Figure 30.** Comparaison des distributions de masses molaires du macro-agent RAFT et du polymère final. (5h, 70 °C, 200 bar, TCB 50 mL, AIBN 10,5 mg, ratio PE-xanthate/AIBN = 8).

La polymérisation radicalaire de l'éthylène dans notre gamme de pression et de température est fortement influencée par la nature du solvant utilisé.<sup>31</sup> Selon le graphique rappelé dans la partie I.2.2.2a du Chapitre I, « l'activation » de la polymérisation dépend du rapport  $(\mu/\epsilon)^2$ , où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant et  $\mu$  son moment dipolaire. Or d'après la constante diélectrique (2,24) et le moment dipolaire (1,26 D) du TCB, ce dernier serait un mauvais solvant activateur comparable au toluène. Les rendements devraient donc être faibles mais la polymérisation devrait avoir lieu.

Pour confirmer l'inhibition de la polymérisation radicalaire de l'éthylène dans le TCB, sa polymérisation par FRP a été menée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène dans 50 mL de TCB avec 50 mg d'AIBN. Aucun polymère n'est récupéré après 2h de réaction. Le TCB n'est donc pas un solvant approprié pour la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Il est par conséquent difficile de conclure sur l'importance de la solubilité du PE à partir de ces résultats.

### III.4.2.3 Conclusions

Dans cette partie, nous avons montré que le XO-Me permet d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Les  $M_n$  augmentent linéairement avec le rendement et les largeurs distributions de masses molaires sont faibles ( $D < 2$ ). Nous avons également montré que cet agent RAFT est moins favorable à la fragmentation du groupement stabilisant comme cela avait été anticipé. Après 7h de réaction, la quantité de chaînes piégées sous la forme *S,S*-dithiocarbonate est en effet divisée par deux par rapport à l'utilisation du XO-Et. Cependant, nous n'avons pas réussi à déterminer les taux de fonctionnalisation réels du PE-xanthate grâce à l'extension des chaînes avec un second bloc de PE, car sa resolubilisation semble difficile et est pour le moment mal maîtrisée.

### III.4.3 Utilisation du *N*-méthyl(phényl)-dithiocarbamate

Les dithiocarbamates sont une alternative aux xanthates pour contrôler la polymérisation du VAc.<sup>22, 47</sup> Parmi eux, le *N*-méthyl(phényl)-cyanométhylcarbamodithioate, qui sera désigné simplement par le nom de *N*-méthyl(phényl)-dithiocarbamate ou *DTC-NPhMe* (Figure 31), est disponible commercialement.<sup>47</sup> Avec cet agent RAFT, la fragmentation du groupement stabilisant ne devrait pas être possible. Nous avons donc décidé de le tester en polymérisation par RAFT de l'éthylène.

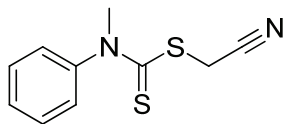


Figure 31. Structure du *N*-méthyl(phényl)-dithiocarbamate (DTC-NPhMe).

La polymérisation radicalaire de l'éthylène, contrôlée par le DTC-NPhMe a été effectuée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC sur une durée 3 et 7h. L'amorçage de la polymérisation a été obtenu par dégradation thermique de 50 mg d'AIBN. La quantité d'agent RAFT a

été fixée à 10 équivalents par rapport à l'amorceur. Le Tableau 14 (expériences 1 et 2) récapitule les rendements (Rdt.), les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), les dispersités ( $\mathcal{D}$ ) et les propriétés thermiques des polymères ( $T_f$  et taux de cristallinité).

**Tableau 14. Homopolymérisations par RAFT de l'éthylène en présence du DTC-NPhMe.**

Exp.	Références	RAFT /AIBN	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>d</sup>	$\mathcal{D}^d$	$M_n$ Théo (g/mol) <sup>e</sup>	$T_f^f$ (°C)	Crist. <sup>f</sup> (%)
1	271 PE139 <sup>a</sup>	10/1	3	0,36	500	1,68	110	NA	NA
2	272 PE140 <sup>a</sup>	10/1	7	0,96	630	1,76	280	NA	NA
3	295 PE156 <sup>c</sup>	3/1	0,5	0,11	1 420	1,56	80	113	33
4	296 PE157 <sup>c</sup>	3/1	1	0,31	1 560	1,63	250	114	37
5	301 PE161 <sup>c</sup>	3/1	2	0,67	1 920	1,58	550	116	44
6	286 PE150 <sup>c</sup>	3/1	3	1,16	2 210	1,55	950	118	43
7	199 PE160 <sup>c</sup>	3/1	5	1,78	2 480	1,73	1 470	118	43
8	298 PE159 <sup>c</sup>	3/1	7	2,29	2 550	1,87	1 890	116	46

**a :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio DTC-NPhMe/AIBN = 10.

**b :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio DTC-NPhMe/AIBN = 5.

**c :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio DTC-NPhMe/AIBN = 3.

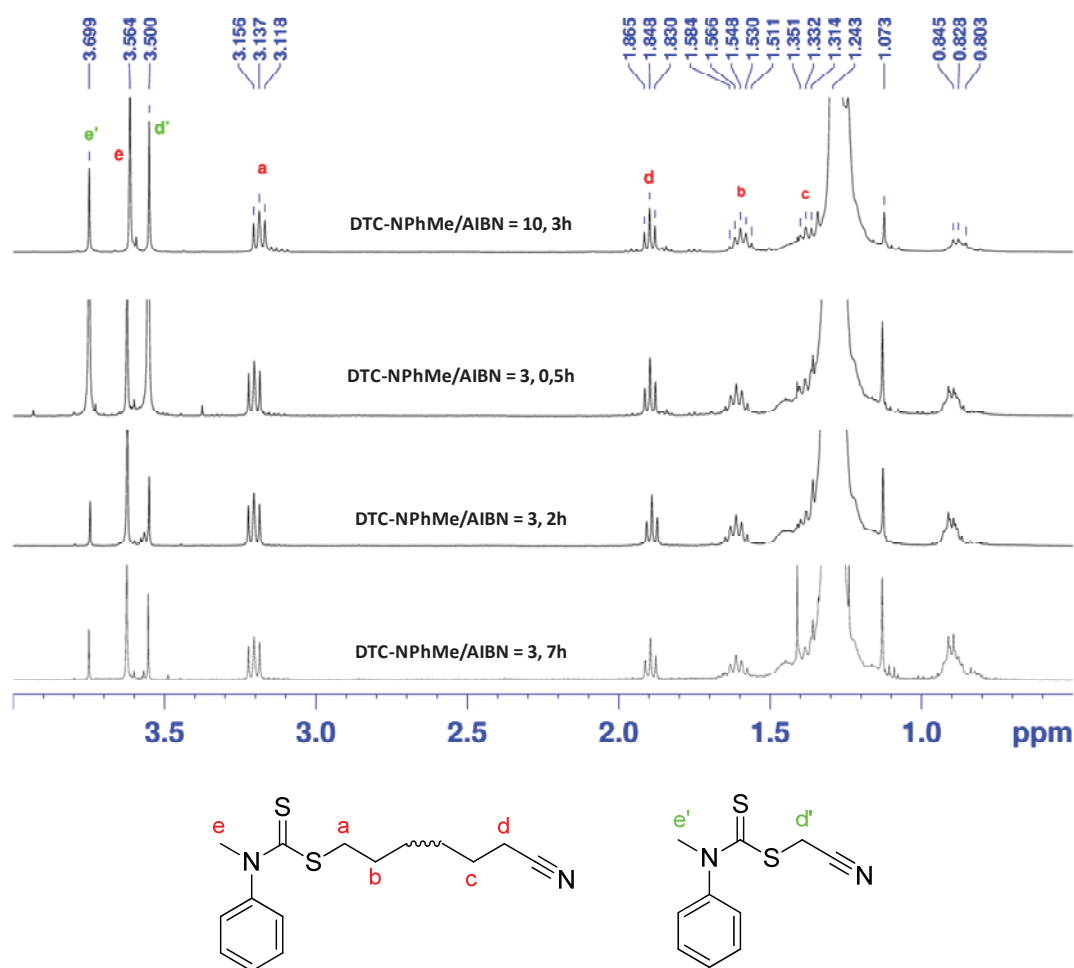
**d :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**e :**  $M_n$  théoriques calculées à partir de l'Equation 1 du Chapitre I (partie I.4.2.2).

**f :** Déterminés par DSC.

Le DTC-NPhMe semble avoir un effet similaire aux xanthates testés précédemment. L'addition de cet agent RAFT au milieu réactionnel conduit à une diminution des dispersités ( $\mathcal{D} = 1,7$ ) en comparaison de la polymérisation par FRP ( $\mathcal{D} > 2$ ). Les distributions de masses molaires se déplacent également vers les masses plus élevées avec l'augmentation du temps de réaction. En revanche, les  $M_n$  mesurées par CES-TCB sont plus élevées que les valeurs théoriques et la polymérisation est également plus lente que la polymérisation par FRP de l'éthylène (expériences 6 à 13 du Tableau 1). Après 7h de réaction, environ 1,0 g de polymère est obtenu en présence du DTC-NPhMe, contre 4,9 g en polymérisation par FRP (expérience 13 du Tableau 1). Cette baisse de la vitesse de polymérisation pourrait être attribuée à une stabilisation trop forte du radical intermédiaire.

Néanmoins, le DTC-NPhMe semble avoir rempli son rôle. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des PE synthétisés par polymérisation par RAFT en présence du DTC-NPhMe ne présentent qu'un seul triplet dans la zone 2,8 à 3,2 ppm qui correspond aux hydrogènes de la dernière unité éthylène en alpha du soufre (**a**). Il n'y aurait donc pas de fragmentation du groupement stabilisant. Les spectres montrent en revanche la présence d'une quantité importante de DTC-NPhMe n'ayant pas réagi (environ 50 % après 3h de réaction et 35 % après 7h), ce qui explique les masses molaires sont plus élevées que les valeurs théoriques.



**Figure 32.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des polyéthylènes synthétisés polymérisation par RAFT de l'éthylène en présence du DTC-NPhMe (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, ratio dithiocarbamate/AIBN = 10). Acquisitions effectuées à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v. Les spectres correspondent, du haut vers le bas, aux polymères des expériences 1, 4, 6 et 9 du Tableau 14.

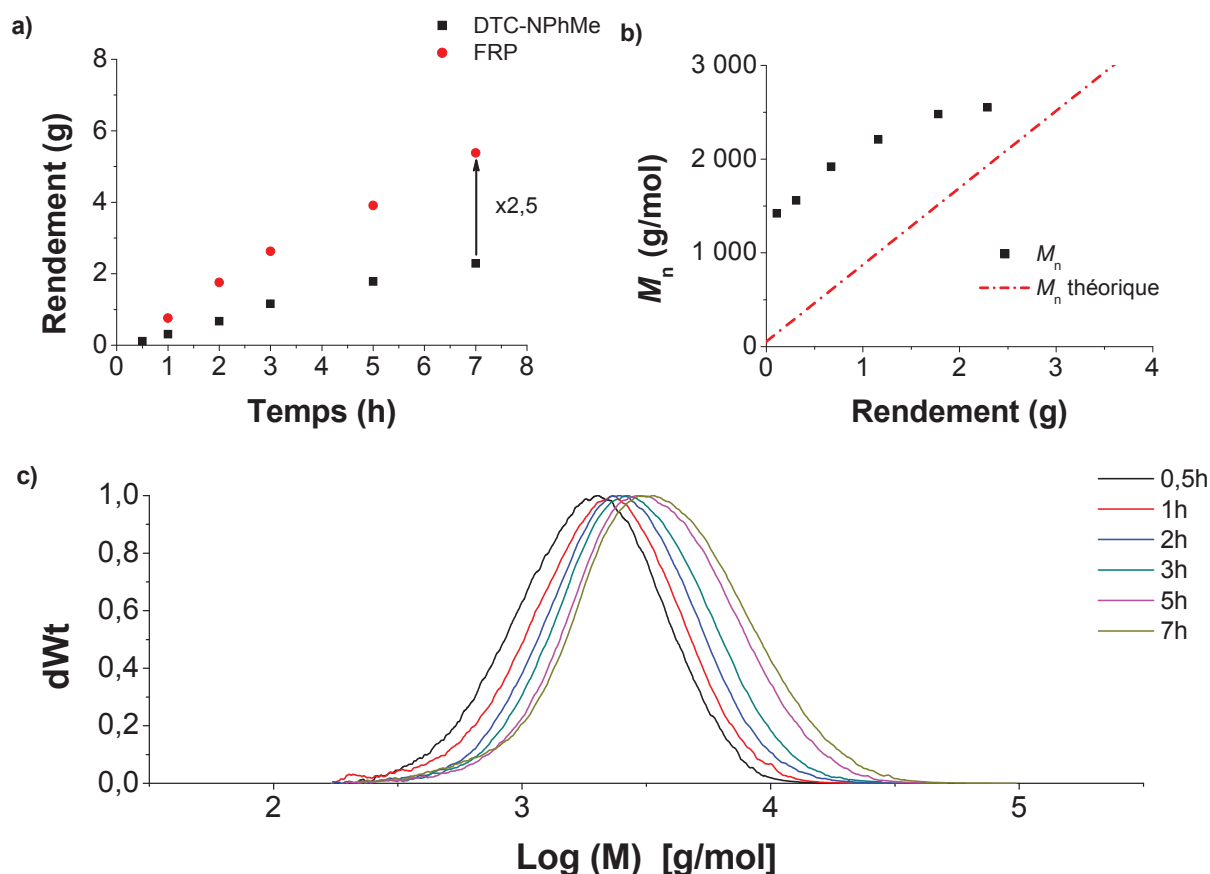
Afin d'augmenter les rendements, une cinétique de polymérisation a été réalisée avec un ratio DTC-NPhMe/AIBN de 3 (expériences 3 à 8 du Tableau 14). La réaction a été conduite à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC et avec 50 mg d'AIBN.

La réduction de la quantité de DTC-NPhMe a permis d'augmenter la vitesse de polymérisation mais les rendements sont en moyenne 2,5 fois plus faibles que ceux obtenus en polymérisation par FRP (Figure 33-a). Comme précédemment, les masses molaires mesurées par CES-TCB sont plus élevées que les valeurs théoriques et n'augmentent pas linéairement avec le rendement (Figure 33-b). Dès le début de la polymérisation, un  $M_n$  élevé est atteint, ce qui indique que le nombre de chaînes de polymère est inférieur à la quantité de DTC-NPhMe. Celui-ci ne serait donc pas consommé immédiatement en début de réaction. Les masses molaires se rapprochent ensuite progressivement de leurs valeurs théoriques lorsque le temps de polymérisation augmente.

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  confirment la présence d'une fonction dithiocarbamate à l'extrémité des chaînes de polymère (Figure 32, spectres 295 PE156, 298 PE159 et 301 PE161). Elles indiquent que



le DTC-NPhMe est consommé progressivement au cours de la réaction. Il est cependant difficile de quantifier précisément sa concentration car une partie du DTC-NPhMe est entraînée avec l'éthylène et les vapeurs du solvant pendant le dégazage du réacteur. Néanmoins, environ 20% du DTC-NPhMe serait lié à une chaîne de polymère après 30 minutes de réaction. A 5h, ce pourcentage s'élève à 80%.



**Figure 33. Homopolymérisations par RAFT de l'éthylène en présence du DTC-NPhMe (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 50 mg, DTC-NPhMe/AIBN = 3).**

**a) Cinétique de polymérisation par RAFT (DTC-NPhMe) et par FRP.**

**b) Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du rendement.**

**c) Evolution des distributions de masses molaires au cours de la polymérisation.**

La consommation progressive du DTC-NPhMe est caractéristique des agents RAFT dont la constante de transfert n'est pas assez élevée. Cela peut être expliqué soit par une addition trop lente des radicaux propagateurs sur la double liaison  $C=S$ ,<sup>23</sup> soit par une mauvaise fragmentation du groupement partant  $CH_2-CN$ .<sup>14, 21</sup> Si l'addition sur la double liaison était trop lente mais que la fragmentation s'effectuait rapidement, la vitesse de polymérisation ne devrait pas être impactée par la présence du DTC-NPhMe. Une mauvaise fragmentation du groupement partant serait donc responsable du ralentissement de la réaction (en piégeant une partie des radicaux actifs en polymérisation sous la forme de radicaux stables) et du mauvais contrôle de la réaction, en réduisant la constante de transfert sur le DTC-NPhMe. Afin de vérifier cette hypothèse, nous envisageons d'étudier les *N*-méthyl(phényl)-dithiocarbamates avec les groupements **R** suivants :  $C(CH_3)_2-CN$  et  $CH_2-C(O)-O-CH_3$ .

Dans cette partie, nous avons montré que le cyanométhyle méthyle(phényle)carbamodithioate contrôle mal la polymérisation de l'éthylène. Les masses molaires augmentent avec le temps de polymérisation mais cette augmentation n'est pas linéaire et elles sont supérieures aux valeurs théoriques. De plus, les dispersités sont plus élevées que celles mesurées avec les xanthates et restent constantes pendant toute la polymérisation. Le manque d'efficacité de l'agent de transfert a été attribué au manque d'activation de la liaison C=S par le groupement dialkyle amino.

L'extension des polyéthylènes synthétisés en présence de cet agent RAFT a été effectuée avec un second bloc d'éthylène. Cette réaction montre qu'un nombre important de chaînes ne serait pas fonctionnalisées. Les réactions de terminaisons irréversibles semblent donc très présentes, ce qui est en accord avec le mauvais contrôle apporté par l'agent de transfert.

En revanche, la famille des dithiocarbamates semble être la solution au problème de fragmentation du groupement stabilisant. Cette réaction secondaire n'a en effet pas été observée avec le cyanométhyle méthyle(phényle)carbamodithioate. En remplaçant le groupement stabilisant, il devrait être possible d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation.

## III.5 Conclusion

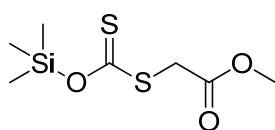
A notre connaissance, une seule tentative de polymérisation par RAFT de l'éthylène a été rapportée par Busch *et al.*<sup>28</sup> Dans leurs travaux, les auteurs utilisent un agent RAFT dont le groupement stabilisant est un chlore ou un fluore et annoncent un léger rétrécissement des distributions de masses molaires ( $\bar{D} = 2,9$ ) en comparaison des polymérisations par FRP ( $\bar{D} = 3,5$ ). Cependant, les masses molaires n'augmentent pas linéairement avec la conversion en éthylène. La polymérisation ne peut donc pas être considérée comme contrôlée. Il faut cependant rappeler, que ces travaux ont été réalisés à haute pression (2 000 bar) et haute température ( $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dans ces conditions, la réactivité des radicaux induit de nombreuses réactions de transfert irréversibles au polymère qui peuvent perturber le contrôle de la réaction.

Dans les travaux présentés dans ce chapitre, nous avons donc obtenu la première polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène grâce à l'utilisation des xanthates de *O*-éthyle et de *O*-méthyle. Les PE synthétisés possèdent des masses molaires qui augmentent linéairement avec le rendement, jusqu'à 2 000 g/mol et dont les dispersités sont faibles ( $1,4 < \bar{D} < 1,9$ ). Les polymères sont également fonctionnalisés par une extrémité xanthate de *O*-éthyle ou xanthate de *O*-méthyle en fonction de l'agent RAFT utilisé.

Nous avons aussi identifié une réaction secondaire propre au contrôle de la polymérisation de l'éthylène par les xanthates. En plus de la fragmentation classique de la liaison C-S du radical

intermédiaire, la fragmentation peut avoir lieu au niveau de la liaison C-O des groupements alkoxy. Cette réaction génère une chaîne de polymère portant en son centre un groupement *S,S*-dithiocarbonate et un radical alkyl qui réamorce la polymérisation. Cette réaction conduit donc à une diminution progressive de la concentration en fonction xanthate dans le milieu, ce qui explique l'augmentation de la dispersité au cours de la réaction.

Il est possible d'améliorer le contrôle de la polymérisation en utilisant des agents RAFT moins favorables vis-à-vis de cette réaction secondaire de fragmentation. L'utilisation du xanthates de *O*-méthyle conduit donc à un meilleur contrôle de la polymérisation que le xanthate de *O*-éthyle. Pour améliorer encore la qualité du contrôle, nous envisageons d'étudier le xanthate de triméthylsilanolate (Figure 34), car sa liaison C-O ne devrait pas pouvoir se fragmenter.



**Figure 34. Xanthate de triméthylsilanolate.**

Dans l'objectif d'améliorer le contrôle de la polymérisation de l'éthylène en supprimant la fragmentation du groupement stabilisant de l'agent RAFT, nous nous sommes intéressés au *N*-méthyl(phényl)-dithiocarbamate. Cependant, la polymérisation de l'éthylène n'a pu être contrôlée avec cet agent RAFT. Les masses molaires n'augmentent pas linéaire avec le rendement, car la constante de transfert sur le *N*-méthyl(phényl)-dithiocarbamate n'est pas suffisamment élevée. L'amélioration de la fragmentation du groupement partant est probablement le point à améliorer pour rendre ces agents RAFT applicables à la polymérisation de l'éthylène.

Dans ce chapitre, nous avons également montré que le xanthate de *O*-éthyle peut contrôler la copolymérisation statistique de l'éthylène et du VAc. La quasi-totalité de la gamme de copolymère a été obtenue (de 2 à 80 % molaire de VAc). Quel que soit le taux d'insertion en VAc dans le copolymère, un déplacement intégral des distributions de masses molaires vers les masses élevées a été observé. Néanmoins, la largeur des distributions augmente avec l'insertion en VAc. Cela a été attribué à la différence de stabilité entre les radicaux issus de l'éthylène et du VAc qui perturbe l'équilibre d'addition/fragmentation assurant le contrôle de la polymérisation.

Des copolymères à blocs ont également été synthétisés, notamment un PVAc-*b*-PE. La synthèse du bloc de PVAc est parfaitement contrôlée. Pour un bloc de PVAc de 1 940 g/mol, la dispersité est faible ( $\bar{D} = 1,2$ ) et le taux de fonctionnalisation est de 100 %. En l'absence d'appareil de chromatographie d'exclusion stérique capable d'analyser le PVAc-*b*-PE, il est impossible de savoir si la croissance du bloc de PE est contrôlée. Cependant au vu des résultats obtenus en homopolymérisation de l'éthylène contrôlée par le xanthate de *O*-éthyle, il est très probable que la

synthèse du bloc de PE à partir d'un PVAc portant une fonction xanthate de *O*-éthyle le soit également.

A l'opposé des travaux présentés dans le reste de ce chapitre, il est intéressant de noter que la fragmentation du groupement stabilisant des xanthates peut être mise à profit pour synthétiser des PE fonctionnalisés par un groupement dithicarbonate localisé au centre des chaînes de polymère. En substituant le groupement éthoxy du xanthate par un autre groupement plus favorable à sa fragmentation, comme le *tert*-butoxy, il devrait être possible de rendre cette réaction secondaire prépondérante.

### III.6 Références bibliographiques

1. Moad, G.; Solomon, D. H., *The chemistry of free radical polymerization*. Pergamon: Oxford, 1995.
2. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2273-2283.
3. Colombani, D. *Progress in Polymer Science* **1999**, 24, (3), 425-480.
4. Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; McLeary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (20), 5809-5831.
5. Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Morsley, D. R.; Davis, T. P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, (9), 1353-1365.
6. Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer International* **2000**, 49, (9), 993-1001.
7. Monteiro, M. J.; de Brouwer, H. *Macromolecules* **2001**, 34, (3), 349-352.
8. Barner-Kowollik, C.; Vana, P.; Quinn, J. F.; Davis, T. P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (8), 1058-1063.
9. Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, 35, (8), 3026-3029.
10. Calitz, F. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D. *Macromolecules* **2003**, 36, (1), 5-8.
11. Konkolewicz, D.; Hawket, B. S.; Gray-Weale, A.; Perrier, S. b. *Macromolecules* **2008**, 41, (17), 6400-6412.
12. QuicletSire, B.; Zard, S. Z. *Pure and Applied Chemistry* **1997**, 69, (3), 645-650.
13. Coote, M. L.; Henry, D. J. *Macromolecules* **2005**, 38, (4), 1415-1433.
14. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2256-2272.
15. Lipscomb, C. E.; Mahanthappa, M. K. *Macromolecules* **2009**, 42, (13), 4571-4579.
16. Willis, S. A.; Dennis, G. R.; Zheng, G.; Price, W. S. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, 156, (1), 45-51.

17. Girard, E.; Tassaing, T.; Marty, J.-D.; Destarac, M. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (10), 2222-2230.
18. Roy, D.; Sumerlin, B. S. *Polymer* **2011**, 52, (14), 3038-3045.
19. Schmitt, J.; Blanchard, N.; Poly, J. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (10), 2231-2238.
20. Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromolecular Symposia* **2000**, 150, (1), 23-32.
21. Destarac, M.; Brochon, C.; Catala, J.-M.; Wilczewska, A.; Zard, S. Z. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, 203, (16), 2281-2289.
22. Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, (15), 1035-1039.
23. Destarac, M.; Bzducha, W.; Taton, D.; Gauthier-Gillaizeau, I.; Zard, S. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, (17), 1049-1054.
24. Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (20), 6914-6915.
25. Keddie, D. J.; Guerrero-Sanchez, C.; Moad, G.; Mulder, R. J.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4205-4215.
26. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2012**, 65, (8), 985-1076.
27. Coote, M. L.; Izgorodina, E. I.; Cavigliasso, G. n. E.; Roth, M.; Busch, M.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2006**, 39, (13), 4585-4591.
28. Busch, M.; Roth, M.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Australian Journal of Chemistry* **2007**, 60, (10), 788-793.
29. Stenzel, M. H.; Cummins, L.; Roberts, G. E.; Davis, T. P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (9), 1160-1168.
30. Grau, E. Polymerization of ethylene: from free radical polymerization to hybrid radical/catalytic polymerization. Université Claude Bernard - Lyon 1, Villeurbanne, 2010.
31. Grau, E.; Broyer, J.-P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (10), 2328-2333.
32. Matyjaszewski, K., *Controlled/Living Radical Polymerization*. Matyjaszewski, K. American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Vol. 768, p 7.
33. Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, 32, (5), 1620-1625.
34. Barton, D. H. R.; Jacob, M. *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, (11), 1331-1334.
35. Coote, M. L.; Radom, L. *Macromolecules* **2004**, 37, (2), 590-596.
36. Henry, D. J.; Coote, M. L.; Gázquez-Balderas, R.; Radom, L. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (6), 1732-1740.
37. Wang, Y.; Ge, S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Zou, Y.; Ade, H.; Luning, J.; Lustiger, A.; Maron, G. *Macromolecules* **2004**, 37, (9), 3319-3327.
38. Wang, Y.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Gersappe, D.; Araki, T.; Zou, Y.; Kilcoyne, A. D. L.; Ade, H.; Marom, G.; Lustiger, A. *Physical Review Letters* **2006**, 96, (2).
39. Tioni, E.; Monteil, V.; McKenna, T. *Macromolecules* **2013**, 46, (2), 335-343.
40. Bauers, F. M.; Thomann, R.; Mecking, S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (29), 8838-8840.

41. Weber, C. H. M.; Chiche, A.; Krausch, G.; Rosenfeldt, S.; Ballauff, M.; Harnau, L.; Gottker-Schnetmann, I.; Tong, Q.; Mecking, S. *Nano Letters* **2007**, 7, (7), 2024-2029.
42. Shin, K.; Woo, E.; Jeong, Y. G.; Kim, C.; Huh, J.; Kim, K.-W. *Macromolecules* **2007**, 40, (18), 6617-6623.
43. Woo, E.; Huh, J.; Jeong, Y. G.; Shin, K. *Physical Review Letters* **2007**, 98, (13).
44. Loo, Y. L.; Register, R. A.; Ryan, A. J. *Physical Review Letters* **2000**, 84, (18), 4120-4123.
45. Loo, Y. L.; Register, R. A.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **2002**, 35, (6), 2365-2374.
46. Loo, Y. L.; Register, R. A.; Ryan, A. J.; Dee, G. T. *Macromolecules* **2001**, 34, (26), 8968-8977.
47. Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Thang, S. H., Synthesis of Defined Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. In *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, Series, A. S., Ed. Matyjaszewski, K. American Chemical Society: Washington, D.C., 2000; Vol. 768, pp 278-296.



**Chapitre IV :**  
**Polymérisation radicalaire**  
**de l'éthylène par NMP/ESCP**





# Chapitre IV : Polymérisation radicalaire de l'éthylène par NMP/ESCP

---

<b>IV.1</b>	<b>Principe de la polymérisation par NMP/ESCP .....</b>	<b>IV-194</b>
IV.1.1	Polymérisation par NMP.....	IV-194
IV.1.2	Polymérisation par ESCP.....	IV-196
<b>IV.2</b>	<b>Polymérisation par ESCP .....</b>	<b>IV-199</b>
IV.2.1	Homopolymérisation de l'éthylène.....	IV-199
IV.2.1.1	Calcul de la constante $C_{sc}$ .....	IV-200
IV.2.1.2	Cinétique de polymérisation.....	IV-201
IV.2.1.3	Caractérisation des polymères .....	IV-202
IV.2.2	Synthèse de copolymères triblocs ABA .....	IV-209
IV.2.2.1	Polyéthylène- <i>b</i> -poly(acrylate de butyle)- <i>b</i> -polyéthylène .....	IV-209
IV.2.2.2	Polystyrène- <i>b</i> -polyéthylène- <i>b</i> -polystyrène .....	IV-211
IV.2.2.3	Polyacrylate- <i>b</i> -polyéthylène- <i>b</i> -polyacrylate.....	IV-215
<b>IV.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>IV-218</b>
<b>IV.4</b>	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>IV-219</b>

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la polymérisation de l'éthylène en présence de nitroxyde (polymérisation par NMP) ou de nitrone (polymérisation par ESCP). Tandis que la polymérisation par NMP est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée très répandue, la polymérisation par ESCP est moins connue. C'est pourquoi, la première partie de ce chapitre lui est consacrée afin d'expliquer ses caractéristiques et ce qui la différencie de la polymérisation par NMP. La seconde partie portera sur la fonctionnalisation de polyéthylènes (PE) grâce à la polymérisation par ESCP et la synthèse de copolymères à blocs.

## IV.1 Principe de la polymérisation par NMP/ESCP

### IV.1.1 Polymérisation par NMP

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP)<sup>1</sup> est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée basée sur une réaction de terminaison réversible entre les radicaux propagateurs et les nitroxydes, qui jouent ainsi le rôle d'agent de contrôle (Schéma 1). Avec cette technique, il existe plusieurs systèmes permettant d'amorcer et de contrôler la polymérisation.

Le premier d'entre eux est un système d'amorçage bimoléculaire composé d'un amorceur radicalaire et d'un nitroxyde. La décomposition de l'amorceur génère des radicaux primaires ( $R^\bullet$ ) qui peuvent amorcer la polymérisation ou être piégés par les nitroxydes. La réaction de piégeage conduit à la formation d'alkoxyamines qui sont instables à la température de réaction, généralement supérieure à 100 °C. Cette réaction est donc réversible. Lorsque les radicaux primaires s'additionnent sur un monomère, ils deviennent des radicaux propagateurs ( $P_n^\bullet$ , espèce active). Au cours de la polymérisation, ces radicaux sont également piégés temporairement par les nitroxydes et forment des macro-alkoxyamines (espèces dormantes). Cet équilibre espèce active/espèce dormante assure le contrôle de la réaction selon le principe de l'effet radical persistant<sup>2</sup> présenté dans le Chapitre I (voir partie I.4.1).

L'amorçage de la réaction peut également être obtenu par un système d'amorçage monomoléculaire. Dans ce cas, des alkoxyamines préformées sont utilisées comme amorceur radicalaire et source d'agents de contrôle. La thermolyse de la liaison carbone-oxygène (C-O) de l'alkoxyamine libère les radicaux primaires ( $R^\bullet$ ) qui amorcent la polymérisation et les nitroxydes qui la contrôlent.

## Système bimoléculaire

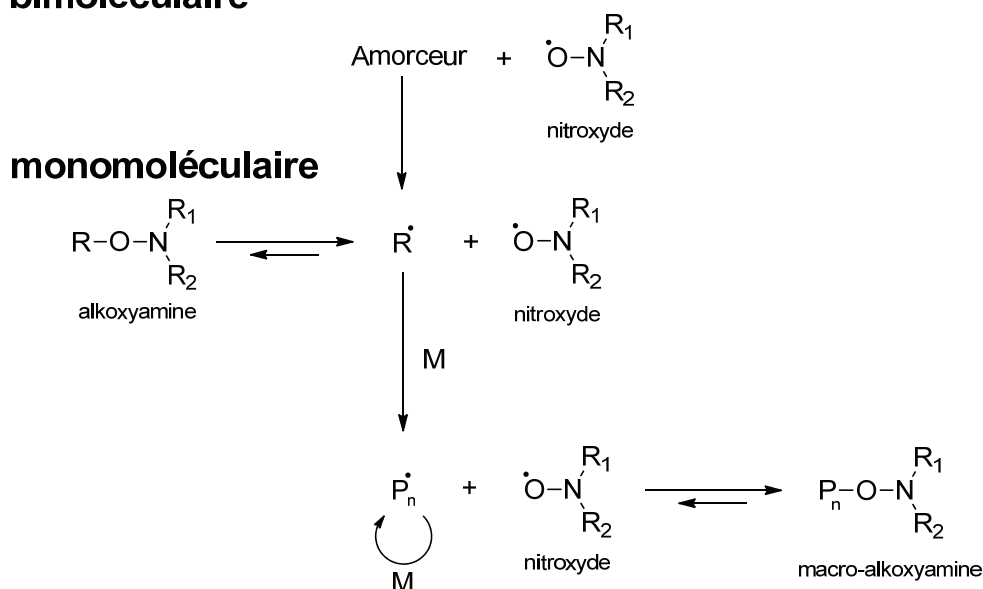


Schéma 1. Mécanisme simplifié de la polymérisation par NMP.

Un autre système d'amorçage, également bimoléculaire, est composé d'un amorceur radicalaire et d'une nitrone. Les nitrones sont des pièges à radicaux capables de générer *in situ* les nitroxydes (Schéma 2). La décomposition de l'amorceur génère des radicaux primaires ( $R^\bullet$ ) qui amorcent la polymérisation. L'addition d'un radical propagateur ( $P_n^\bullet$ ) sur la double liaison d'une nitrone, conduit à la formation d'un macro-nitroxyde. Ce dernier peut alors contrôler la polymérisation en piégeant réversiblement les autres radicaux propagateurs. Quand les nitrones sont utilisées à la place des nitroxydes, la technique est appelée polymérisation par NMP *in situ*.<sup>3</sup>

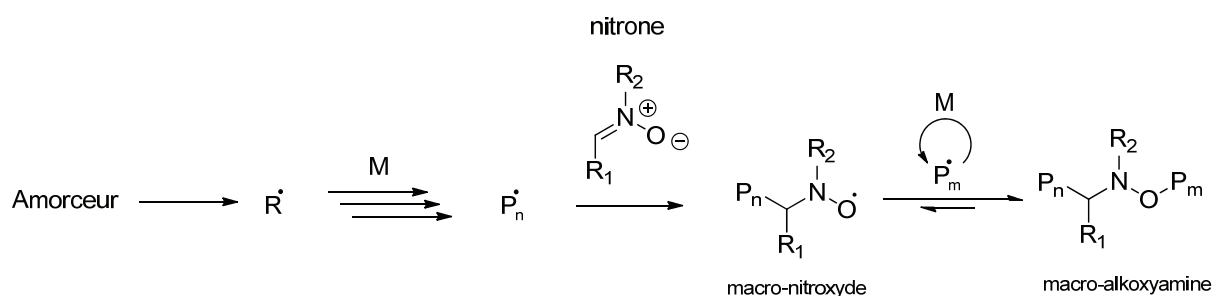


Schéma 2. Mécanisme simplifié de la polymérisation par NMP *in situ*.

La polymérisation par NMP reposant sur la thermolyse de la liaison C-O d'une alkoxyamine, son application à la polymérisation de l'éthylène semble impossible. Plusieurs études ont été menées pour déterminer l'énergie de dissociation de liaison carbone-oxygène (BDE ou *Bond Dissociation Energy* en anglais) pour différentes structures d'alkoxyamines ( $R_1R_2NO-R$ ).<sup>4-6</sup> Les BDE calculées lorsque R est un alkyle linéaire court (méthyle, éthyle, hexyle ...) sont toujours élevées (150 – 160 kJ/mol) et supérieures à celles calculées lorsque R possède une structure comparable à celle d'une chaîne de polymère composée de monomères vinyliques « conventionnels », comme le styrène ou

l'acrylate de méthyle. De plus, les températures de clivages sont généralement très élevées (160 °C) et dans certains cas, la rupture de la liaison azote-oxygène de l'alkoxyamine a pu être observée avant celle de la liaison carbone-oxygène.<sup>6</sup> Il a été montré que plus le carbone lié à l'oxygène est substitué, plus la BDE de la liaison C-O est faible. C'est pourquoi la polymérisation par NMP de l'éthylène, pour laquelle les radicaux propagateurs sont des radicaux primaires, est considérée comme impossible, ce que nous avons vérifié. A 120°C et sous 200 bar, la polymérisation de l'éthylène, amorcée par la décomposition du BlocBuilder<sup>®</sup> d'Arkema (Figure 1), conduit à la formation d'une cire avec un rendement quasi-nul. L'analyse RMN du résidu montre qu'il est composé de produits de dégradation du BlocBuilder et d'un mélange d'alkoxyamines comportant une à trois unités éthylène.

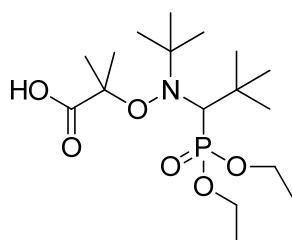


Figure 1. Structures du BlocBuilder<sup>®</sup>.

### IV.1.2 Polymérisation par ESCP

A partir de la polymérisation par NMP *in situ*, une autre technique a été développée par Junkers *et al.* Celle-ci porte le nom de ESCP (ou *Enhanced Spin Capturing Polymerization*).<sup>7</sup> Le mécanisme réactionnel de la polymérisation par ESCP est très proche du mécanisme de la polymérisation par NMP *in situ* (Schéma 3). La seule différence se situe au niveau du piégeage des radicaux propagateurs par les macro-nitroxydes (réaction 2). En polymérisation par ESCP, la température de réaction est inférieure à la température de clivage de la liaison C-O de la macro-alkoxyamine. La réaction 2 est donc une réaction de terminaison irréversible.

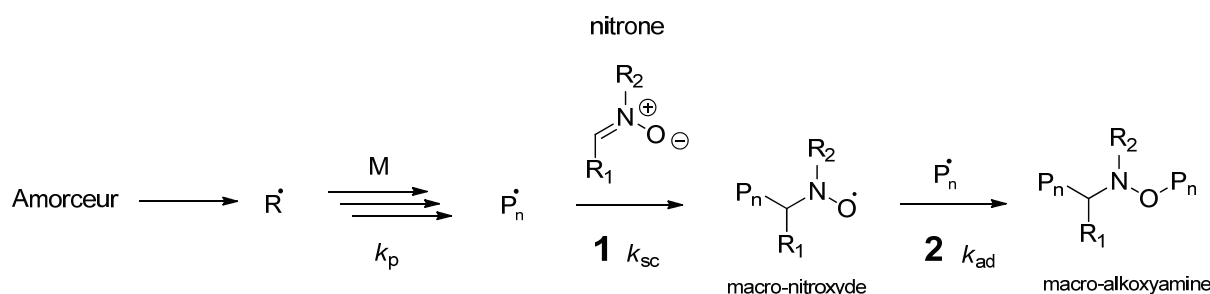


Schéma 3. Mécanisme simplifié de la polymérisation par ESCP.

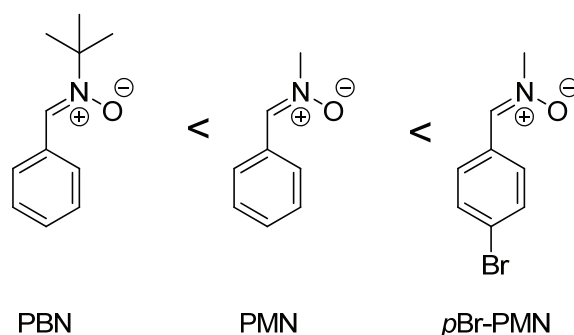
Par conséquent, en polymérisation par ESCP, les masses molaires n'augmentent pas avec la conversion en monomère. Cette technique n'est donc pas une technique de polymérisation radicalaire contrôlée. La polymérisation par ESCP permet néanmoins de maîtriser les valeurs des masses molaires car celles-ci sont directement liées à la concentration en nitroxide par l'Équation 1.<sup>7</sup> Dans cette équation,

$DP_{\infty}$  représente le degré de polymérisation moyen ( $DP_n$ ) d'un polymère synthétisé en l'absence de nitronne,  $[M]$  la concentration en monomère,  $[\text{nitronne}]$  la concentration en nitronne et  $C_{sc}$  la constante de capture de radicaux (*spin capturing constant*). Cette constante est définie par le rapport de la constante de vitesse d'addition d'un radical propagateur sur la nitronne ( $k_{sc}$ ) sur la constante de vitesse de propagation ( $k_p$ ). De plus, l'ajout de nitronne dans le milieu de polymérisation conduit également à un rétrécissement des distributions de masses molaires.

$$DP_n^{-1} = DP_{\infty}^{-1} + 0,5 \times C_{sc} \times \frac{[\text{Nitronne}]}{[M]}$$

**Équation 1. Calcul du degré de polymérisation moyen en polymérisation par ESCP.**

Pour avoir une bonne maîtrise des masses molaires et les maintenir constantes tout au long de la polymérisation,  $C_{sc}$  doit avoir une valeur proche de 1.  $C_{sc}$  dépend à la fois de la nature du monomère polymérisé et de la structure de la nitronne. Celle-ci doit donc être adaptée à chaque polymérisation.  $k_{sc}$  dépend de l'encombre stérique de la double liaison de la nitronne et de sa densité électronique.<sup>8</sup> La diminution de l'encombrement stérique améliore l'accessibilité de la double liaison et augmente la valeur de  $k_{sc}$ . La diminution de la densité électronique de la double liaison accroît sa réactivité, et augmente également la valeur  $k_{sc}$ . Par exemple, en polymérisation par ESCP du styrène à 60 °C en présence de la *N-tert*-butyl- $\alpha$ -phénylnitronne (PBN, Figure 2),  $k_{sc}$  est égale à 580 L/mol/s. Le remplacement du groupement *tert*-butyle par un méthyle (*N*-méthyl- $\alpha$ -phénylnitronne, PMN) augmente la valeur de  $k_{sc}$  à 2 800 L/mol/s. L'ajout d'un groupement électro-attracteur en position *para* sur le phényle (*N*-méthyl- $\alpha$ -*para*-bromophénylnitronne, *p*Br-PMN) augmente encore cette valeur jusqu'à 3 400 L/mol/s.

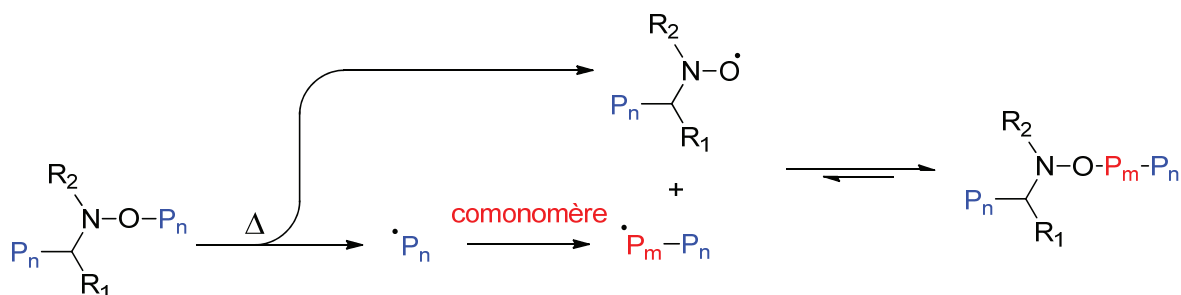


**Figure 2. Classement de trois nitrones utilisables en polymérisation par ESCP du styrène en fonction de leurs valeurs de  $k_{sc}$ .**

La maîtrise des masses molaires n'est cependant pas la propriété la plus importante de la polymérisation par ESCP. Il est en effet possible d'obtenir le même résultat grâce à l'utilisation d'agents de transfert chimiques, tout en conservant la vitesse de polymérisation. Les nitrones étant des pièges à radicaux, la polymérisation par ESCP est inévitablement accompagnée d'une vitesse de polymérisation plus faible qu'en polymérisation radicalaire conventionnelle (FRP ou *Free Radical Polymerization*). L'avantage principal de cette technique réside dans la synthèse de polymères portant

une fonction alkoxyamine au centre des chaînes. C'est pourquoi, dans les derniers travaux sur le sujet, les nitrones sont utilisées comme agent de couplage ou de fonctionnalisation en complément d'une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) telles que l'ATRP<sup>9</sup> ou la CMRP.<sup>10</sup> La longueur des chaînes de polymère est fixée par les conditions de réaction de la technique utilisée. Lorsque la masse molaire souhaitée est atteinte par PRC, la nitronne est ajoutée dans le milieu, ce qui conduit à un couplage des chaînes de polymère. Cette fonction peut ensuite être utilisée lors d'une seconde étape pour la synthèse de copolymères à blocs de type ABA<sup>11</sup> ou en étoile.<sup>12</sup>

Lorsqu'un polymère synthétisé par polymérisation par ESCP est soumis, en présence d'un monomère, à une température élevée, la liaison C-O de sa fonction centrale alkoxyamine peut se rompre. La rupture homolytique de la liaison C-O libère un macroradical ( $P_n^\bullet$ ) qui amorce la polymérisation du monomère. La température de réaction étant supérieure à la température de clivage de la liaison C-O, les radicaux propagateurs ( $P_n-P_m^\bullet$ ) peuvent être piégés temporairement par les macro-nitroxydes. La polymérisation du monomère se produit donc selon un mécanisme de polymérisation par NMP. Cette méthode permet ainsi la synthèse de copolymères à blocs ABA, dont la longueur des blocs A est contrôlée par la concentration en nitronne, et celle du bloc B par le temps de polymérisation et la concentration en monomère.



**Schéma 4. Synthèse de copolymères triblocs de type ABA à partir de polymères préparés par polymérisation par ESCP.**

L'insertion de la nitronne au centre des chaînes de polymère peut également être utilisée pour la synthèse de copolymère en étoile.<sup>12</sup> L'utilisation d'une nitronne fonctionnalisée permet ainsi d'obtenir des polymères portant une fonction réactive au centre des chaînes. Celles-ci peuvent ensuite être mises à profit avec les techniques de « *grafting onto* » et « *grafting from* », même si cette dernière n'a pas encore été rapportée (Schéma 5).<sup>12</sup> Par exemple, des poly(acrylate d'isobornyle) (PiBoA) portant une fonction alcyne ont été produits par polymérisation par ESCP. Ces PiBoA ont ensuite été mis en présence de polystyrène (PS) terminés par une fonction azoture. Le couplage des deux polymères par cycloaddition 1,3-dipolaire entre l'azoture et l'alcyne semble être quantitatif et conduit à la formation d'un polymère en étoile avec deux branches de PiBoA et une branche de PS.

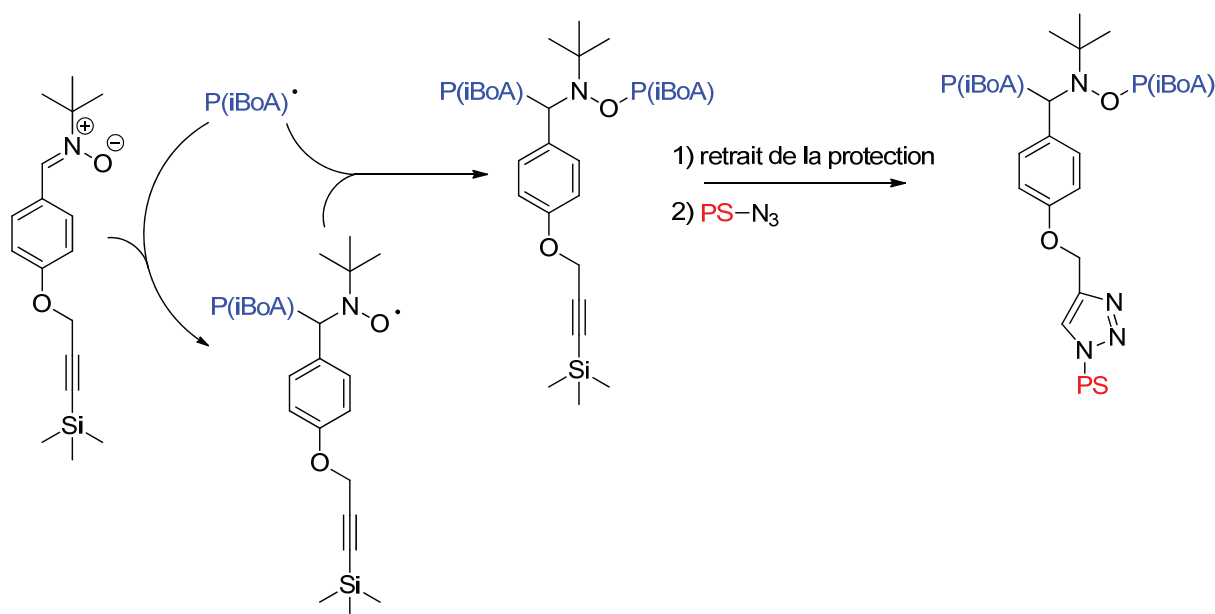


Schéma 5. Synthèse de copolymères en étoile à partir de polymères préparés par polymérisation par ESCP.

## IV.2 Polymérisation par ESCP

Nous avons considéré la polymérisation par ESCP comme un moyen de contourner le problème engendré par la stabilité de la liaison C-O en polymérisation par NMP. Nous nous sommes donc intéressés à l'utilisation d'une nitroxy, la PBN, en polymérisation de l'éthylène. Son effet sur les masses molaires et la structure des PE synthétisés a été étudié. La production de copolymères triblocs contenant un segment de PE à partir de polymères portant une fonction alkoxyamine centrale, obtenus par polymérisation par ESCP, conclura ce chapitre. Ce travail sur la polymérisation par ESCP de l'éthylène est issu d'une collaboration entre notre laboratoire et les Professeurs Gigmes (Université d'Aix-Marseille), Junkers (Université de Hasselt, Belgique) et Barner-Kowollik (Université de Karlsruhe, Allemagne), et a fait l'objet d'un article dans *Macromolecules* en 2013<sup>13</sup> et d'une communication orale par moi-même (C. Dommanget) en congrès (EPF 2013, Pise, Italie) et par V. Monteil.

### IV.2.1 Homopolymérisation de l'éthylène

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de la présence de la PBN (Figure 2) sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Dans un premier temps nous allons observer l'effet de la PBN sur les masses molaires et nous en déduirons la valeur de sa  $C_{sc}$  pour l'éthylène. Une étude cinétique sera ensuite conduite et nous nous intéresserons à la microstructure des PE synthétisés en présence de la PBN.



### IV.2.1.1 Calcul de la constante $C_{sc}$

Comme cela a été indiqué dans la partie IV.1.2, l'Équation 1 permet de prédire précisément les masses molaires des polymères synthétisés par polymérisation par ESCP dans le cas du styrène ou des acrylates.<sup>7</sup> Dans cette équation, l'inverse du degré de polymérisation est directement lié à la concentration en nitron. Pour observer l'effet de la PBN sur les masses molaires en polymérisation de l'éthylène, la même réaction a été réalisée avec plusieurs concentrations de la nitron.

La polymérisation de l'éthylène a donc été effectuée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC pendant 4h. L'amorçage de la réaction a été obtenu par décomposition thermique de 200 mg d'AIBN, soit une concentration de 24,4 mmol/L dans la solution de DMC. La concentration de PBN a été variée entre 2,4 et 24,4 mmol/L. Le Tableau 1 regroupe les rendements (Rdt.), les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), les dispersités ( $\bar{D} = M_w / M_n$ ), les températures de fusion ( $T_f$ ) et les taux de cristallinité des PE synthétisés. Les conditions de polymérisation de l'éthylène utilisées pour l'étude de la polymérisation par RAFT et CMRP ont été conservées, à l'exception de la concentration en AIBN qui a été multipliée par quatre pour compenser la perte de rendement induite par la présence de la PBN, qui est un piège à radicaux.

**Tableau 1. Polymérisation par ESCP de l'éthylène en présence de différentes concentrations de PBN.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	[PBN] (mmol/L)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	$T_f^c$ (°C)	Crist. <sup>c</sup> (%)
1	49 PE30	0	5,70	12 500	7,2	117	46
2	83 PE47	2,4	5,30	11 500	4,3	119	49
3	45 PE28	12,2	0,40	2 200	1,5	113	41
4	53 PE31	18,3	0,10	1 440	1,4	108	35
5	54 PE32	24,4	0,04	1 190	1,4	105	30

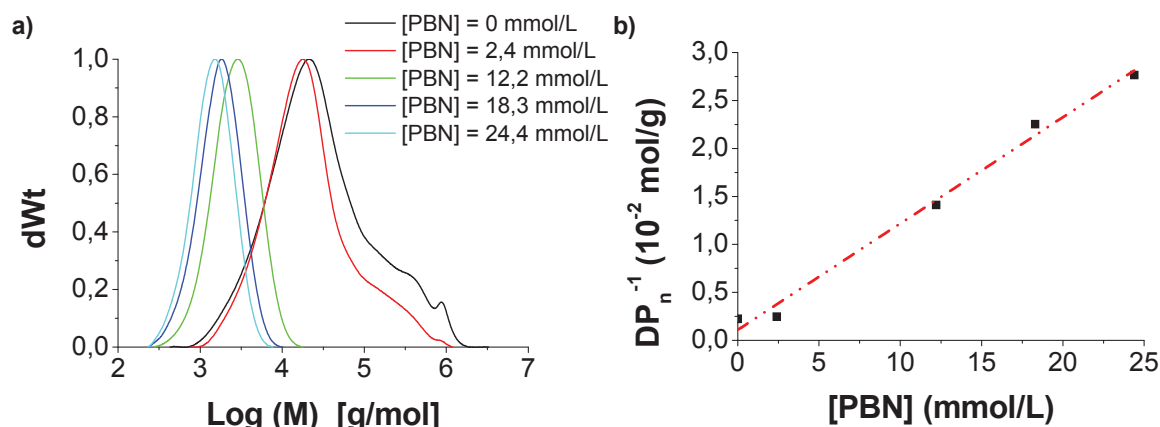
**a :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 200 mg (24,4 mmol/L), 4h.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Déterminés par DSC.

Contrairement aux essais en polymérisations par NMP de l'éthylène, l'ajout de PBN ne conduit pas à une inhibition totale de la réaction mais seulement à une baisse des rendements de 5,70 g à 0,04 g. Cette baisse est d'autant plus forte que la concentration en PBN est élevée.

La baisse des rendements en présence de la PBN est également accompagnée d'une diminution des masses molaires (de 12 500 à 1 190 g/mol) et des dispersités (de 7,2 à 1,4) comme cela est illustré sur la Figure 3-a. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés pour la polymérisation du styrène et des acrylates.<sup>14</sup> L'inverse du degré de polymérisation a été tracé en fonction de la concentration en PBN (Figure 3-b). Les points de la courbe forment une droite comme le prévoit l'Équation 1. Par conséquent, il semblerait que la polymérisation par ESCP de l'éthylène soit possible grâce l'utilisation de la PBN.



**Figure 3. Polymérisation par ESCP de l'éthylène en présence de différentes concentrations de PBN (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 200 mg, 4h).**

**a) Evolution des distributions de masses molaires en fonction de la concentration en PBN.**

**b) Inverse du degré de polymérisation en fonction de la concentration en PBN.**

A partir de la pente de la droite de la Figure 3-b, une valeur de 77 pour  $C_{sc}$  a été calculée. Cette valeur est donc plus élevée que celles déterminées pour le styrène (1,9) ou l'acrylate de *n*-butyle (3,2).<sup>7</sup> Comme la  $C_{sc}$  est définie par le rapport  $k_{sc}/k_p$ , la valeur de  $k_{sc}$  a également pu être estimée. Aucune valeur de  $k_p$  n'étant disponible pour la polymérisation de l'éthylène dans les conditions de polymérisation utilisées, nous avons donc du l'estimer à partir des travaux de Luft *et al* (1 500 mol/L/s à 70 °C et 200 bar).<sup>15</sup> L'ordre de grandeur de  $k_{sc}$  serait par conséquent de 10<sup>5</sup> mol/L/s, ce qui est comparable à la constante de vitesse déterminée pour les acrylates (114 000 mol/L/s).

De telles valeurs pour  $C_{sc}$  et  $k_{sc}$  ne sont pas surprenantes. En polymérisation de l'éthylène, les radicaux propagateurs sont principalement des radicaux primaires. Par conséquent, leur transformation en nitroxydes correspond à un gain important de stabilité, supérieur à celui observé pour la polymérisation des autres monomères où les radicaux propagateurs sont généralement des radicaux secondaires.

#### IV.2.1.2 Cinétique de polymérisation

En polymérisation par ESCP, pour que les masses molaires restent constantes tout au long de la réaction, il faut que la valeur de la  $C_{sc}$  soit proche de 1. Dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, une  $C_{sc}$  de 77 indique que la consommation de la nitroxyde est proportionnellement plus rapide que celle de l'éthylène. Par conséquent, le ratio  $[PBN]/[M]$  de l'Équation 1 devrait diminuer au cours de la réaction et se traduire par une dérive des masses molaires vers les masses plus élevées.

Pour confirmer l'ordre de grandeur de la  $C_{sc}$ , une cinétique de polymérisation par ESCP de l'éthylène a été réalisée à 70 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC avec 50 mg d'AIBN. Pour cette cinétique, nous avons choisi de travailler avec une solution de PBN dans le DMC de 12,2 mmol/L (expérience 3 du Tableau 1), car cette quantité de nitroxyde impacte fortement les masses molaires sans trop réduire les rendements. Le suivi de la cinétique est résumé dans le Tableau 2.

**Tableau 2. Cinétique de polymérisation par ESCP de l'éthylène.<sup>a</sup>**

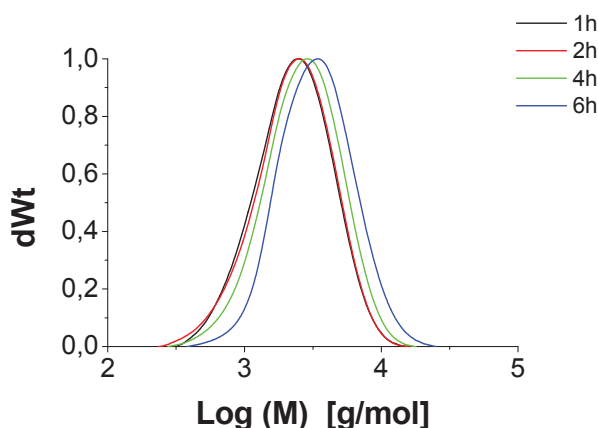
Exp.	Références	Tps. (h)	Rdt. (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\bar{D}^b$	$T_f^c$ (°C)	Crist. <sup>c</sup> (%)
1	116 PE71	1	0,01	1 860	1,5	-	-
2	90 PE53	2	0,09	1 840	1,5	112	34
3	45 PE28	4	0,40	2 200	1,5	113	41
4	114 PE70	6	0,70	2 770	1,4	107	44

**a :** 70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 200 mg (24,4 mmol/L), PBN 12,2 mmol/L.

**b :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PE.

**c :** Déterminés par DSC.

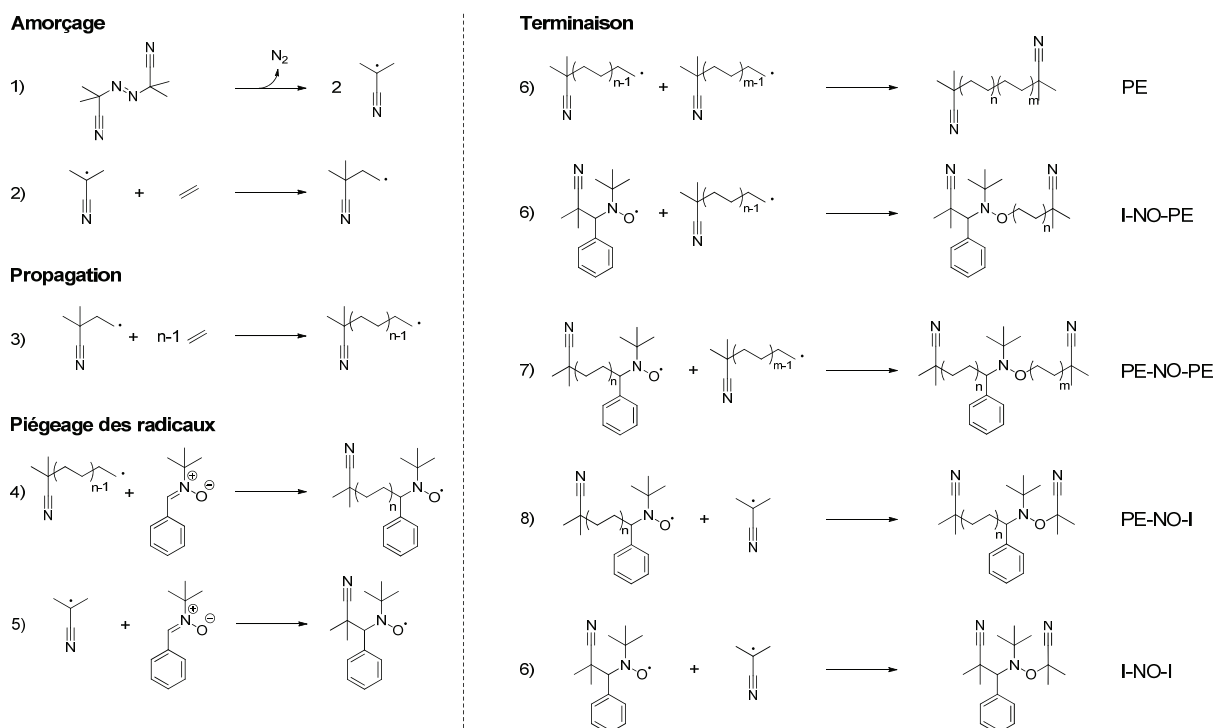
Au cours de cette cinétique, on observe une augmentation des masses molaires, de 1 860 à 2 770 g/mol (Figure 4), ce qui indique que la PBN est consommée plus rapidement que l'éthylène. La valeur de la  $C_{sc}$  est donc bien supérieure à 1, de manière cohérente avec ce qui précède.



**Figure 4. Evolution des distributions de masses molaires en polymérisation par ESCP de l'éthylène (70 °C, 200 bar, DMC 50 mL, AIBN 24,4 mmol/L, PBN 12,2 mmol/L).**

#### IV.2.1.3 Caractérisation des polymères

L'ajout de la PBN dans le milieu réactionnel en polymérisation radicalaire de l'éthylène conduit à un ralentissement de la polymérisation, une diminution des masses molaires et des dispersités. De plus, les masses molaires évoluent en fonction de la concentration en PBN, conformément à la théorie de l'ESCP. Pour confirmer que la technique de polymérisation par ESCP est applicable à l'éthylène, nous avons déterminé la microstructure des PE synthétisés en présence de PBN. Selon le mécanisme de polymérisation simplifié présenté sur le Schéma 3, les chaînes de polymère devraient posséder une fonction alkoxyamine centrale. Cependant, d'après le mécanisme complet de la polymérisation par ESCP, plusieurs structures sont envisageables : des polymères non fonctionnalisés (PE), des polymères portant la fonction alkoxyamine à l'une des extrémités (I-NO-PE et PE-NO-I), des polymères avec une fonction alkoxyamine centrale (PE-NO-PE) et le produit de l'addition de deux radicaux primaires sur la PBN (I-NO-I) (Schéma 6). Parmi ces structures, I-NO-I et PE-NO-I semblent peu probables car la liaison C-O dans ces alkoxyamines ne devrait pas être stable à 70 °C.



**Schéma 6. Mécanisme complet de la polymérisation par ESCP de l'éthylène.**

Pour identifier les différentes microstructures présentes dans les PE synthétisés par polymérisation par ESCP, les polymères ont été analysés par résonnance magnétique nucléaire (RMN). La Figure 6 représente les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et DEPT (*Distortionless Enhanced by Polarization Transfer*) d'un polyéthylène produit en présence de PBN (expérience 3 du Tableau 1). Le spectre d'un PE obtenu dans les mêmes conditions mais sans PBN est également inclus à titre de comparaison (expérience 1 du Tableau 1).

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des deux polymères sont caractéristiques de spectres d'un PE basse densité (PEBD) synthétisé par polymérisation radicalaire. Les signaux des ramifications courtes à 4 carbones (**B<sub>4</sub>**) et longues (6 carbones ou plus, **B<sub>n</sub>**) sont en effet facilement identifiables sur les deux spectres (Figure 5 et signaux marqués par une \* sur la Figure 6).<sup>16</sup> Les signaux des extrémités nitrile et carbonate, issues respectivement des réactions d'amorçage de la polymérisation par les radicaux primaires et des réactions de transfert au solvant, sont également visibles sur les deux spectres (Figure 5 et signaux marqués par une ♦ sur la Figure 6). Sans surprise, les intensités des signaux des extrémités carbonate sont faibles car le DMC est un solvant peu transférant, ce qui confirme que le choix du DMC comme solvant de polymérisation est judicieux.

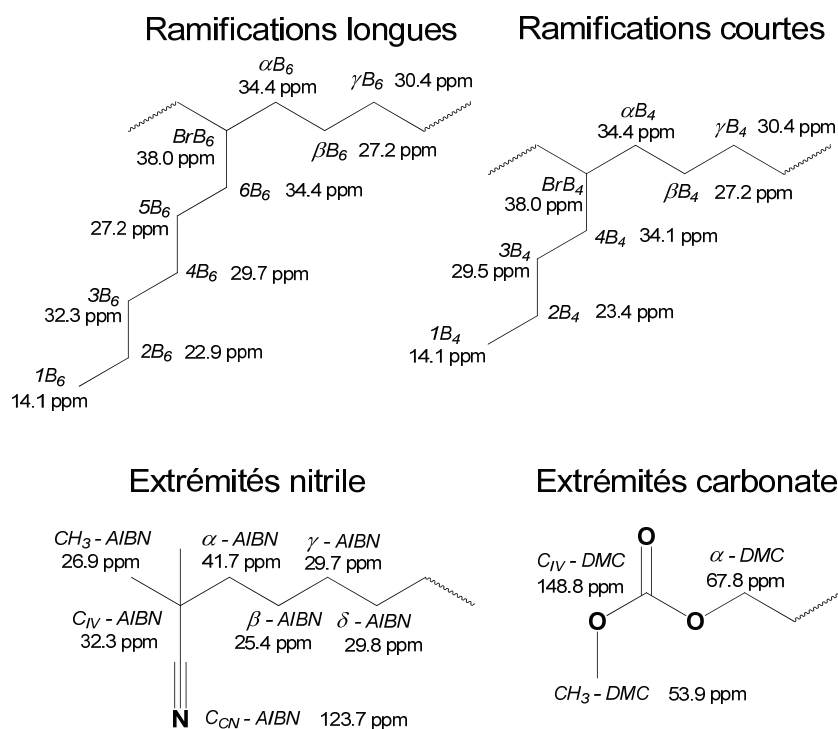


Figure 5. Identification et déplacements chimiques expérimentaux dans un mélange TCE/ $C_6D_6$  à 2/1 v/v à 90 °C des carbones des ramifications et des extrémités de chaîne pour un PE synthétisé par polymérisation radicalaire.

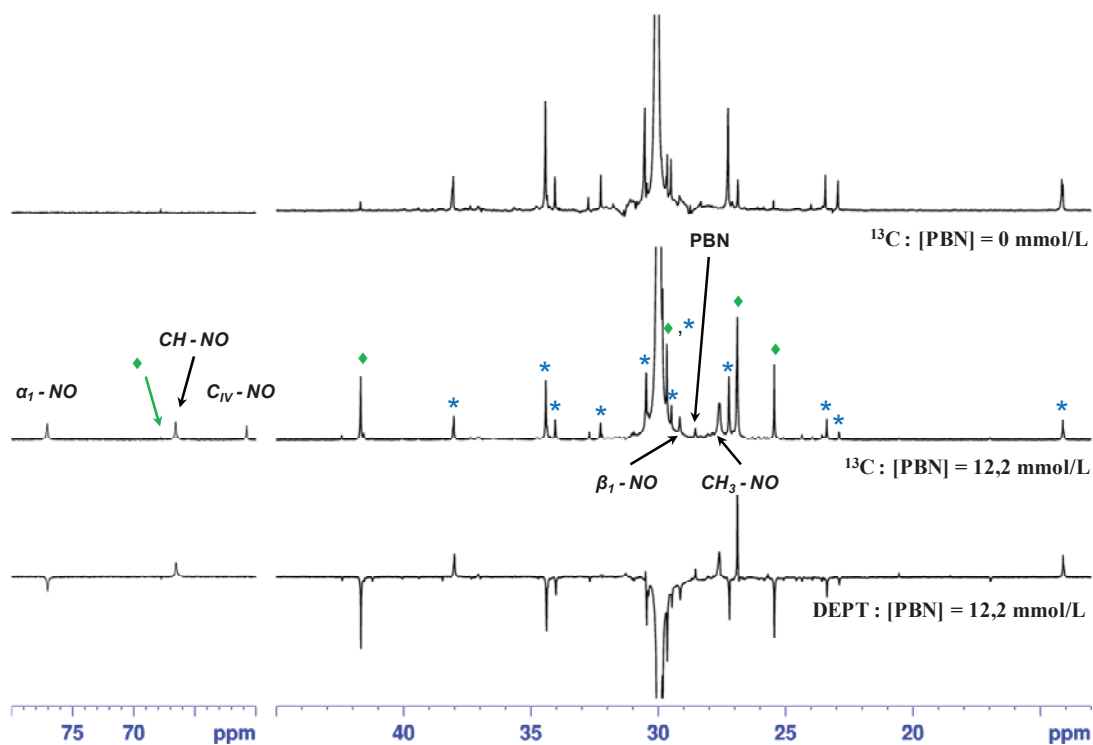
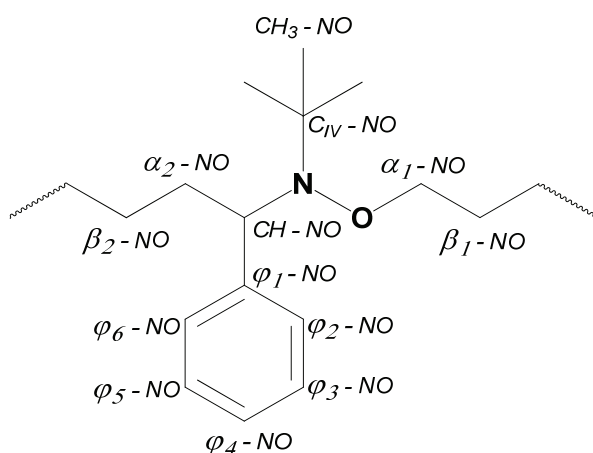


Figure 6. Spectres RMN de PE synthétisés avec et sans PBN, réalisés dans un mélange TCE/ $C_6D_6$  à 2/1 v/v à 90 °C. Les spectres correspondent aux expériences 1 et 3 du Tableau 1. \* Ramifications ; ♦ Extrémités de chaîne nitrile et carbonate.

Les signaux supplémentaires sur le spectre du PE synthétisé en présence de PBN ne correspondent pas à d'éventuels résidus d'AIBN ou de PBN non consommés. Ils ont donc été attribués à la formation de la fonction alkoxyamine (Figure 7).



**Figure 7. Identification des carbones de la fonction alkoxyamine localisée entre deux chaînes de PE.**

Les spectres des polyéthylènes produits par FRP ne possèdent pas de signaux dans la zone entre 50 et 90 ppm, hormis ceux liés aux extrémités issues des réactions de transfert au solvant. Par conséquent, les signaux à 60,8, 66,6 et 77,1 ppm sont caractéristiques d'une polymérisation menée en présence de PBN. Grâce à l'analyse DEPT, ces signaux ont été attribués aux carbones  $C_{IV} - NO$  (60,8 ppm),  $CH - NO$  (66,6 ppm) et  $\alpha_1 - NO$  (77,1 ppm) (Figure 7), caractéristiques de la formation de l'alkoxyamine avec une chaîne de PE du côté oxygène de la fonction. La présence de signaux entre 120 et 150 ppm (qui ne sont pas affichés sur la Figure 6) sont en accord avec la présence du cycle aromatique qui résulte de l'insertion de la PBN dans le polymère. L'analyse DEPT a permis de révéler les signaux cachés par ceux du solvant, et d'attribuer les carbones  $\phi_4 - NO$  (116,5 pp),  $\phi_{2,6} - NO$  (127,9 ppm),  $\phi_{3,5} - NO$  (129,3 ppm) et  $\phi_1 - NO$  (145,3 ppm) (Figure 7). Parmi les signaux non attribués restant, un seul d'entre eux est positif sur le spectre DEPT du PE synthétisé en présence de PBN. Celui-ci a donc été attribué aux carbones  $CH_3 - NO$  (27,6 ppm). Cette attribution est également appuyée par la présence des carbones du groupement *tert*-butyle de la PBN résiduelle à 28,5 ppm.

A ce stade, la présence d'une fonction alkoxyamine sur les chaînes de polymère est validée. Cela confirme que la polymérisation par ESCP a véritablement lieu avec l'éthylène. La présence du carbone  $\alpha_1 - NO$  indique que les structures I-NO-PE et PE-NO-PE du Schéma 6 sont potentiellement présentes dans le polymère. Cependant, les carbones  $\beta_1 - NO$ ,  $\alpha_2 - NO$  et  $\beta_2 - NO$  de la Figure 7 ne sont pas identifiables directement sur les spectres RMN  $^{13}C$  et DEPT, ce qui pourrait laisser penser que la structure majoritaire serait I-NO-PE. Cependant, par des analyses RMN en deux dimensions COSY (*CORrelated SpectroscopY*) et HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) les déplacements chimiques de ces carbones ont pu être déterminés. Connaissant les déplacements chimiques des carbones  $\alpha_1 - NO$  et  $CH - NO$ , les corrélations représentées sur la Figure 8 (et en annexe 1) ont permis

**Figure 8. Spectres HSQC d'un PE synthétisé par ESCP (expérience 3 du Tableau 1) réalisés dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v à 90 °C.**

b) Détermination du déplacement chimique du carbone  $\alpha_2 - NO$ .





L'identification de  $\beta_2 - NO$  est plus ardue. L'analyse RMN COSY ne met pas clairement en évidence une corrélation entre les hydrogènes du carbone  $\alpha_2 - NO$  et ceux attribuables au carbone  $\beta_2 - NO$ . Nous supposons que le signal du carbone  $\beta_2 - NO$  sur le spectre RMN  $^{13}C$  (Figure 6) est superposé à celui, plus intense, des carbones  $CH_3 - AIBN$  (26,9 ppm).

En résumé, la présence de signaux correspondant aux deux carbones ( $\alpha_1 - NO$  et  $\alpha_2 - NO$ ) de part et d'autre de la fonction alkoxyamine indique la présence de la structure PE-NO-PE dans le polymère. La présence de la structure I-NO-PE semble, quant à elle, peu probable car elle devrait générer des signaux différents pour les carbones de l'extrémité nitrile de ceux de la structure PE-NO-PE ou du PE non fonctionnalisé. La fonction alkoxyamine, lorsqu'elle est présente sur une chaîne de polymère, est donc située entre deux segments de PE.

Le taux de fonctionnalisation a été estimé à partir du spectre RMN  $^{13}C$ . La séquence RMN utilisée (*gate decoupling*) pour l'acquisition des spectres ne permet de comparer que les carbones de même nature, en supposant qu'ils présentent un effet Overhauser similaire. Le taux de fonctionnalisation a été obtenu à partir des Équations 2. Environ 90 % des chaînes seraient fonctionnalisées lorsque la concentration de PBN est fixée à 12,2 mmol/L (expérience 3 du Tableau 1). Cette valeur est proche de celle mesurée pour les PS préparés par polymérisation par ESCP (95%).<sup>11</sup>

$$\text{Fonctionnalisation} = \frac{CH_3 - NO / 3}{CH_3 - AIBN / 4} \times 100$$

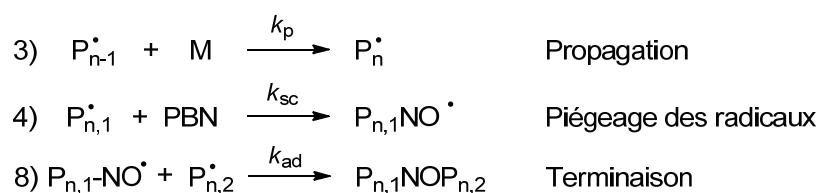
$$\text{Fonctionnalisation} = \frac{\alpha_1 - NO}{\alpha - AIBN / 2} \times 100$$

$$\text{Fonctionnalisation} = \frac{\alpha_1 - NO}{\beta - AIBN / 2} 100$$

**Équations 2. Formules permettant de calculer le taux de fonctionnalisation des PE synthétisés par polymérisation par ESCP.**

Jusqu'à présent, nous avons prouvé que les PE synthétisés par polymérisation par ESCP possèdent une fonction alkoxyamine localisée entre deux segments de PE. Cependant la longueur de ces segments reste à déterminer. Pour cela, une étude cinétique a été menée sur le mécanisme simplifié de la polymérisation par ESCP (Schéma 7). Sur ce schéma,  $P_{n,1}^{\bullet}$  et  $P_{n,2}^{\bullet}$  sont des radicaux propagateurs dont les degrés de polymérisation sont respectivement  $DP_{n,1}$  et  $DP_{n,2}$ .  $P_{n,1}NO^{\bullet}$  est un macro-nitroxyde et  $P_{n,1}NOP_{n,2}$  est une chaîne de polymère fonctionnalisée par une alkoxyamine.





**Schéma 7. Mécanisme simplifié de la polymérisation par ESCP.**

L'Équation 3 et l'Équation 4 fournissent le degré de polymérisation des chaînes dont la propagation est stoppée par la réaction d'addition sur la PBN (réaction 4) ou par la réaction d'addition sur le macro-nitroxyde (réaction 8).

$$DP_{n,1} = \frac{k_p[M]}{k_{sc}[\text{PBN}]}$$

**Équation 3. Formule pour calculer le  $DP_{n,1}$ .**

$$DP_{n,2} = \frac{k_p[M]}{k_{ad}[P_{n,1}\text{NO}^{\bullet}]}$$

**Équation 4. Formule pour calculer le  $DP_{n,2}$ .**

Ensuite, plusieurs hypothèses ont été émises pour pouvoir estimer  $DP_{n,1}$  et  $DP_{n,2}$ . Nous avons tout d'abord négligé la réaction de terminaison entre deux radicaux propagateurs (réaction 6). Cette hypothèse est acceptable au vu du taux de fonctionnalisation mesuré (90 %). Nous avons également supposé qu'il n'y avait pas d'accumulation de radicaux propagateurs ( $P^{\bullet}$ ) ou de nitroxydes ( $P_{n,1}\text{NO}^{\bullet}$ ) dans le milieu réactionnel (approximation de l'état quasi-stationnaire) après la période de mise en place du mécanisme.

$$\frac{d[P_{n,1}\text{NO}^{\bullet}]}{dt} = k_{sc}[P^{\bullet}][\text{PBN}] - k_{ad}[P^{\bullet}][P_{n,1}\text{NO}^{\bullet}]$$

**Équation 5. Formule pour calculer la vitesse de formation du macro-nitroxyde.**

$$k_{ad}[P_{n,1}\text{NO}^{\bullet}] = k_{sc}[\text{PBN}]$$

**Équation 6. Relation issue de l'Équation 5 et de l'approximation de l'état quasi-stationnaire.**

A partir de l'égalité définie dans l'Équation 6, l'Équation 4 peut être réécrite pour donner l'Équation 7. Ainsi les degrés de polymérisation des deux segments de PE encadrant la fonction alkoxyamine sont théoriquement identiques. Par conséquent, grâce à l'analyse RMN et une étude mécanistique, nous avons démontré qu'il était possible d'obtenir des PE portant une fonction alkoxyamine centrale, ce qui ouvre des perspectives intéressantes en terme de design d'architectures macromoléculaires comportant des segments de PE.<sup>12</sup>

$$DP_{n,2} = \frac{k_p[M]}{k_{ad}[P_{n,1}NO\bullet]} = \frac{k_p[M]}{k_{sc}[PBN]} = DP_{n,1}$$

**Équation 7. Formule démontrant l'égalité entre  $DP_{n,1}$  et  $DP_{n,2}$ .**

## IV.2.2 Synthèse de copolymères triblocs ABA

L'ESCP est une technique de polymérisation qui permet la synthèse de polymères fonctionnalisés au centre des chaînes. Cette fonction peut être utilisée ultérieurement pour la synthèse de copolymères triblocs de type ABA par polymérisation par NMP<sup>11</sup> ou de copolymères en étoile par cycloaddition 1,3-dipolaire.<sup>12</sup> Dans la partie précédente, nous avons montré que cette technique est utilisable en polymérisation de l'éthylène. Dans cette partie, nous allons mettre à profit la fonction centrale des polymères synthétisés par ESCP pour produire des copolymères triblocs contenant au moins un segment de PE. Dans un premiers temps, nous allons aborder la production de copolymères PE-*b*-X-*b*-PE à partir de PE fonctionnalisés. Nous nous intéresserons par la suite aux copolymères ayant une structure inversée X-*b*-PE-*b*-X

### IV.2.2.1 Polyéthylène-*b*-poly(acrylate de butyle)-*b*-polyéthylène

Malgré la forte stabilité probable de la liaison C-O de l'alkoxyamine des PE synthétisés par polymérisation par ESCP (PE-NO-PE, Schéma 6), nous avons essayé de les utiliser pour amorcer la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (ABu). Après purification, 65 mg de PE-NO-PE (2 200 g/mol, expérience 3 du Tableau 1) et 0,5 mL d'ABu et 0,5 mL de dichlorobenzène deutéré ont été introduits dans deux tubes RMN. Les tubes ont ensuite été chauffés à 90 °C pendant 4h ou à 120 °C pendant 16h. Une analyse RMN <sup>1</sup>H a été réalisée sur chaque tube avant et après la période de chauffage. La comparaison des spectres RMN montre l'absence de formation de poly(acrylate de *n*-butyle) (Figure 9). Sans surprise, la liaison C-O des PE-NO-PE est trop stable à 120 °C pour permettre la synthèse de copolymère à blocs.

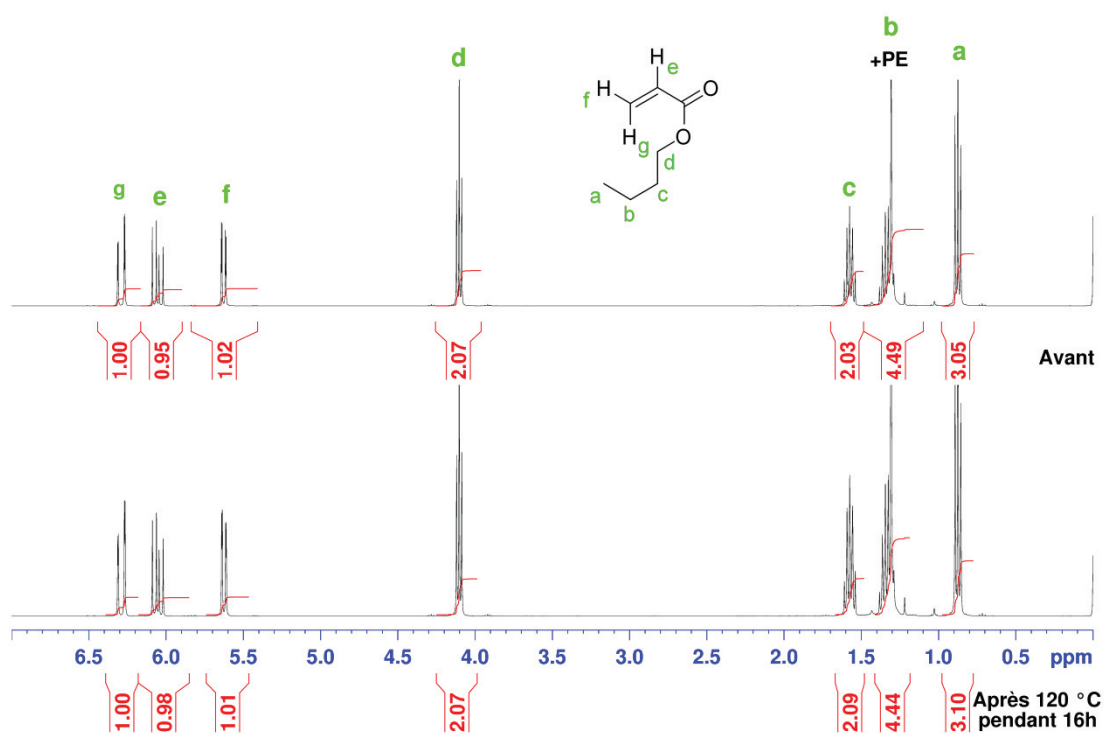


Figure 9. Spectres RMN  $^1\text{H}$  à 90 °C dans le dichlorobenzène deutéré du mélange d'ABu et de macroalkoxyamine de PE avant et après une période de chauffage à 120 °C pendant 16h.

Gigmes *et al.* ont montré que la décomposition de l'alkoxyamine d'alkyle basée sur le nitroxyde DPAIO (Figure 10) peut avoir lieu à 160 °C.<sup>6</sup> Cependant, cette décomposition résulte de la rupture homolytique de la liaison azote-oxygène quand l'alkyle est linéaire. Nous avons souhaité vérifier la stabilité de l'alkoxyamine dans les PE synthétisés en présence de PBN. 100 mg du PE de 2 200 g/mol (expérience 3 du Tableau 1) ont donc été chauffés à 150 °C pendant 3h dans 3 mL de 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) en présence de 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphenol (0,2 mg/L). La solution a été analysée avant et après la période de chauffage par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Aucune différence significative n'a été remarquée entre les spectres (les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont présentés en annexes 2 et 3). Une alkoxyamine de PE basée sur un nitroxyde similaire au TIPNO (Figure 10) serait donc stable à 150 °C pendant au moins 3h.

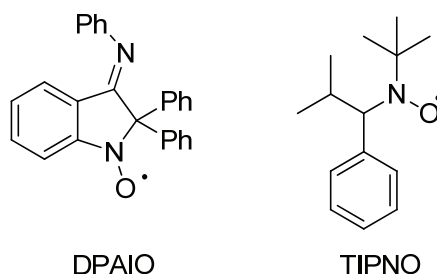


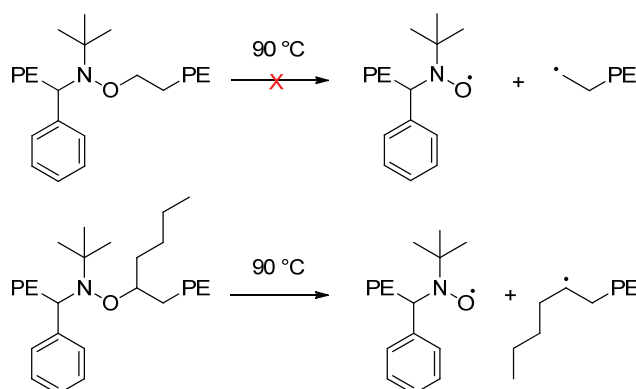
Figure 10. Structure des nitroxydes DPAIO et TIPNO.

Nous avons également souhaité observer par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) la stabilité de la fonction alkoxyamine des PE synthétisés par polymérisation par ESCP. L'analyse

RPE a été possible grâce à une collaboration avec le Professeur Sylvain Marque (Université d'Aix-Marseille). Une cinétique de décomposition a été réalisée à 90 °C sur une solution de PE (2 200 g/mol, expérience 3 du Tableau 1) dans le *tert*-butylbenzène à  $10^{-2}$  mol/L. L'évolution du signal a permis de calculer la concentration en radicaux à chaque instant de l'analyse et d'en déduire la constante de vitesse de dissociation ( $k_d$ ) et l'énergie d'activation ( $E_a$ ) associée.

De manière surprenante, la décomposition du polymère est observée à 90 °C, alors que cette température est relativement faible. La concentration en radicaux serait cependant de l'ordre de  $10^{-4}$  mol/L, ce qui représente environ seulement 1 % du PE analysé. Cette valeur est étrangement proche des taux de ramifications calculés pour le polymère (5 à 10 ramifications pour 1 000 carbones). A partir de la cinétique de décomposition, les valeurs de  $k_d$  ( $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) et de l' $E_a$  (143 kJ/mol) ont été calculées. Ces valeurs sont plus faibles que celles qui étaient attendues. Sachant que la BDE de la liaison C-O diminue avec le degré de substitution de carbone lié à l'oxygène,<sup>6</sup> nous avons supposé que la décomposition observée était celle des alkoxyamines dont le carbone lié à l'oxygène porte une ramification (Schéma 8).

Une faible proportion des alkoxyamines pourrait donc se décomposer. Cette proportion serait cependant trop faible pour être détectée par RMN et conduire à une polymérisation significative de l'ABu. Pour améliorer la décomposition des PE synthétisés par polymérisation par ESCP, nous avons envisagé d'augmenter les taux de ramification des polymères par copolymérisation statistique de l'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine. Pour le moment, la copolymérisation radicalaire conventionnelle de l'éthylène et du propylène n'a pas pu être obtenue de manière efficace. Nous allons donc prochainement nous intéresser à la copolymérisation statistique de l'éthylène et du 1-hexène ou du 1-octène.



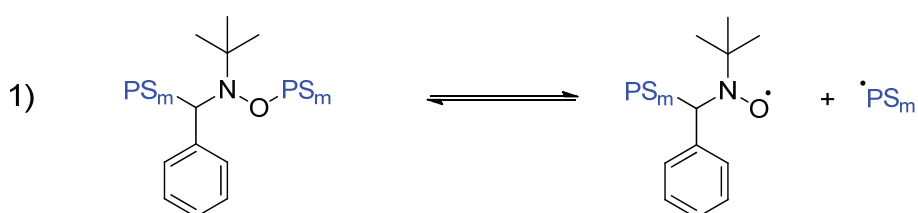
**Schéma 8. Décomposition de la fonction alkoxyamine des PE synthétisés par polymérisation par ESCP.**

#### IV.2.2.2 Polystyrène-*b*-polyéthylène-*b*-polystyrène

La synthèse de copolymères triblocs de type ABA, où A est un segment de PE, étant pour le moment impossible à partir de PE fonctionnalisés obtenus par ESCP, nous avons donc décidé d'inverser la situation et de viser la production de copolymères où les blocs latéraux seraient du PS et

le bloc central du PE. Pour cela, un PS a été préparé par ESCP et utilisé comme macro-amorceur (Schéma 9). Avec ce type de polymère, la liaison C-O peut se rompre facilement au-delà 100 °C, ce qui libère des macroradicaux ( $\text{PS}_m^\bullet$ ) qui devraient pouvoir amorcer la polymérisation de l'éthylène (réactions 1 et 2). Après l'addition de quelques unités éthylène, la recombinaison des radicaux propagateurs ( $\text{PS}_m\text{-PE}_n^\bullet$ ) et des macro-nitroxydes conduit à la formation d'une liaison C-O stable, ce qui stoppe la croissance du bloc de PE (réaction 3). Avec cette méthode, la seule source de radicaux est le PS fonctionnalisé. Donc, si la polymérisation de l'éthylène a lieu, la seule structure possible pour le copolymère devrait être **PS-*b*-PE-*b*-PS (ABA)**. De plus, la formation de PS non fonctionnalisé, par la réaction secondaire 4, est limitée par l'effet du radical persistant.

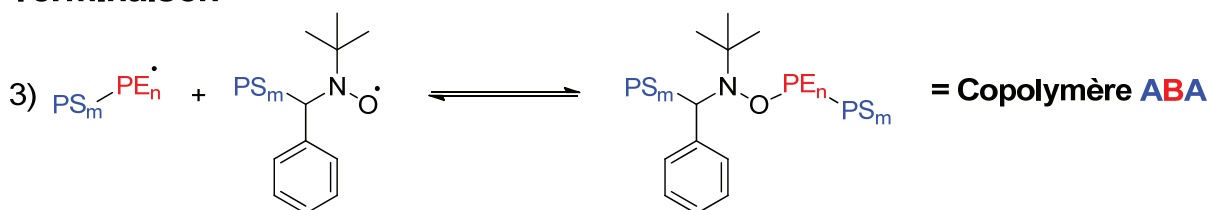
## Amorçage



## Propagation



## Terminaison



## Réactions secondaires

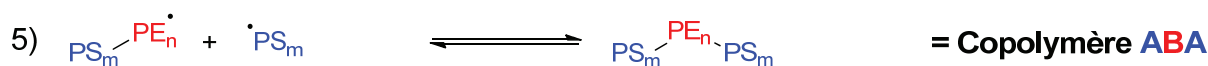


Schéma 9. Mécanisme de synthèse de copolymères PS-*b*-PE-*b*-PS à partir de PS préparés par ESCP.

La polymérisation de l'éthylène a donc été réalisée sous 200 bar, dans 50 mL de DMC pendant 4h à trois températures : 80, 100 et 120 °C. Les différentes vitesses de propagation, induites par la variation de température, devraient permettre la synthèse de blocs de PE de différentes longueurs. 760 mg d'un PS portant une fonction alkoxyamine centrale ont été utilisés pour amorcer les polymérisations, sans s'ajout d'amorceur supplémentaire. Celui-ci a été préparé par polymérisation par

ESCP à partir d'une solution de 260 mg d'AIBN et 565 mg de PBN dans 40 mL de styrène chauffé à 60 °C pendant 6h. Le PS est ensuite précipité dans du méthanol et filtré pour retirer l'AIBN et la PBN qui n'ont pas réagi. Le Tableau 3 regroupe les caractéristiques des copolymères synthétisés.

**Tableau 3. Synthèse de copolymères triblocs PS-*b*-PE-*b*-PS à différentes température à partir de PS préparés par polymérisation par ESCP.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	T (°C)	Rdt. <sup>b</sup> (g)	$M_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	$\bar{D}^c$	$T_f^d$ (°C)
1	77 Copo01	80	0,00	6 500	2,2	-
2	115 Copo03	100	0,01	9 300	1,8	-
3	116 Copo04	120	0,11	9 600	1,6	112

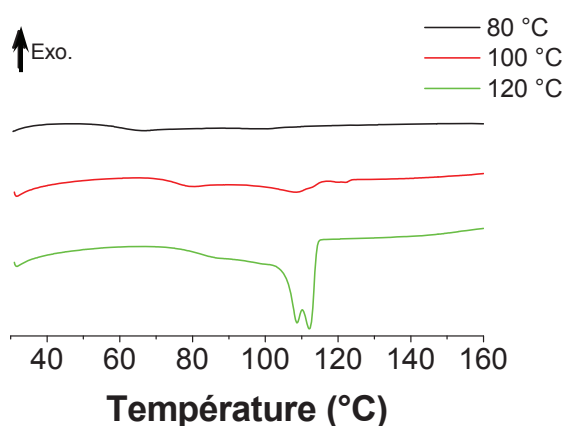
**a :** 200 bar, DMC 50 mL, PS 760 mg (1,3 mmol/L), 4h.

**b :** Les rendements n'incluent pas la masse de PS introduite initialement.

**c :** Déterminées par CES-TCB avec une calibration PS.

**d :** Déterminés par DSC.

Parmi les trois réactions, seules celles réalisées au-delà de 100 °C ont produit du polymère. Pour confirmer la formation de PE, les 3 polymères récupérés ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par RMN et chromatographie d'exclusion stérique dans le TCB (CES-TCB). Lorsque la réaction est réalisée à 120 °C, le polymère récupéré présente une température de fusion caractéristique à 112 °C (Figure 11). Cela implique que la masse molaire du PE formé est suffisamment élevée pour lui permettre de cristalliser. Cependant, aucune transition thermique n'est clairement visible pour les polymères obtenus à 80 et 100 °C. La polymérisation n'a donc pas eu lieu pour ces réactions ou les masses molaires sont trop faibles. Il est intéressant de noter que le thermogramme du copolymère produit à 120 °C possède une seule température de cristallisation de 102 °C, qui pourrait correspondre à une cristallisation hétérogène dans des micro-domaines de taille inférieure à 60 nm (voir Chapitre III, partie III.2.2.2a).<sup>17</sup> Cette valeur est cependant très proche de la température de cristallisation d'un homopolyéthylène produit par polymérisation radicalaire à 200 bar. Le copolymère pourrait donc s'auto-organiser en domaine de nature différente<sup>18</sup> mais cela doit être vérifié par des analyses de diffraction des rayons X.



**Figure 11. Analyse DSC des copolymères produits par polymérisation de l'éthylène à 80, 100 et 120 °C en présence de PS synthétisés par polymérisation par ESCP.**

Pareillement, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  met en évidence la formation de PE pour les réactions menées à 100 et 120 °C (Figure 12). Un signal intense à 30 ppm, caractéristique des enchaînements  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  du polyéthylène, et des signaux plus faibles correspondant aux ramifications entre 14 et 50 ppm sont facilement repérables (Figure 12 et Figure 5) et confirme la polymérisation de l'éthylène selon un mécanisme radicalaire. L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  du polymère obtenu par la réaction à 80 °C (non indiqué sur la Figure 12) est identique à celui du PS utilisé pour amorcer la réaction.

La Figure 13 représente l'évolution des distributions de masses molaires pendant les polymérisations de l'éthylène amorcées à 80, 100 et 120 °C. Les chromatogrammes ont été obtenus par CES-TCB car les copolymères synthétisés à 100 et 120 °C ne sont pas solubles dans le tétrahydrofurane (THF), ce qui indique la présence de PE. Lorsque la polymérisation est effectuée à 80 °C, le chromatogramme du polymère récupéré est identique à celui du PS utilisé pour amorcer la réaction. A cette température, la liaison C-O de l'alkoxyamine ne peut donc pas se dissocier efficacement pour amorcer la polymérisation de l'éthylène. En revanche, lorsque la réaction est effectuée à plus haute température (100 et 120 °C), les distributions de masses molaires se déplacent intégralement vers les masses molaires plus élevées. Le PS serait donc entièrement consommé. De plus, le PS fonctionnalisé étant la seule source de radicaux, l'hypothèse de la formation d'homopolyéthylène peut être écartée. Ainsi, des copolymères triblocs de type ABA ont été synthétisés.

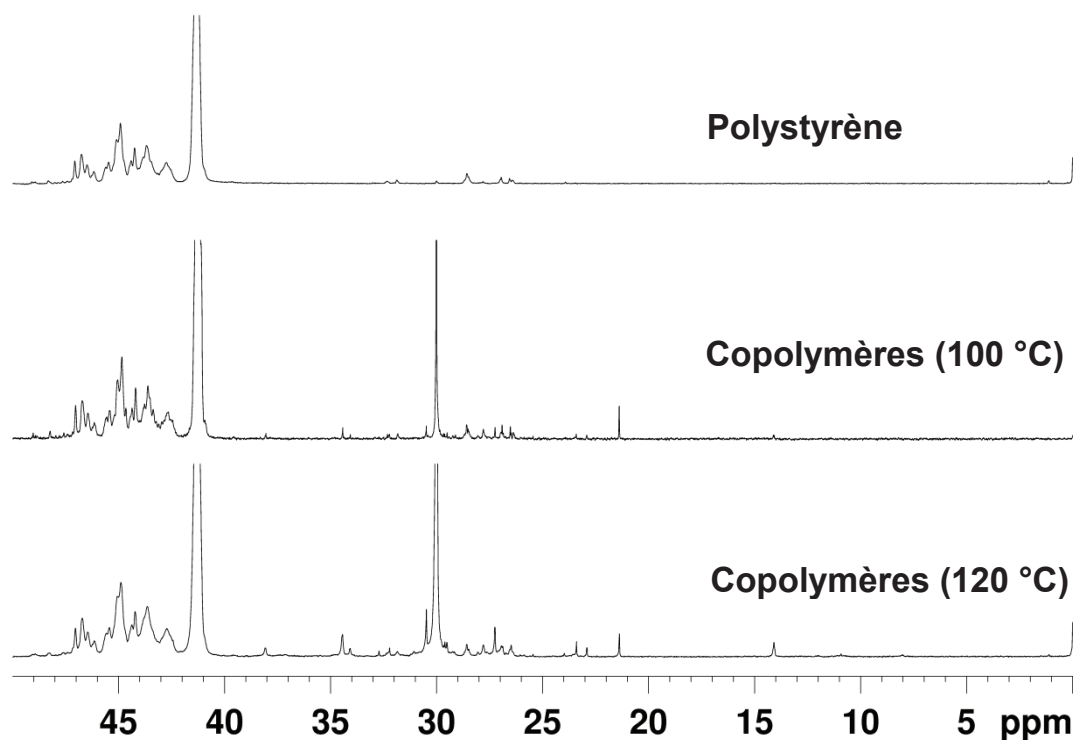
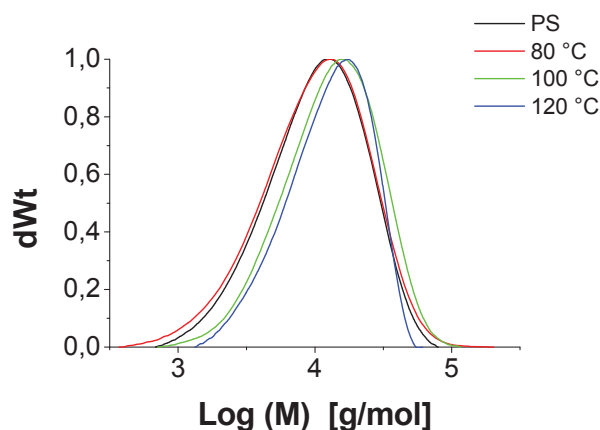
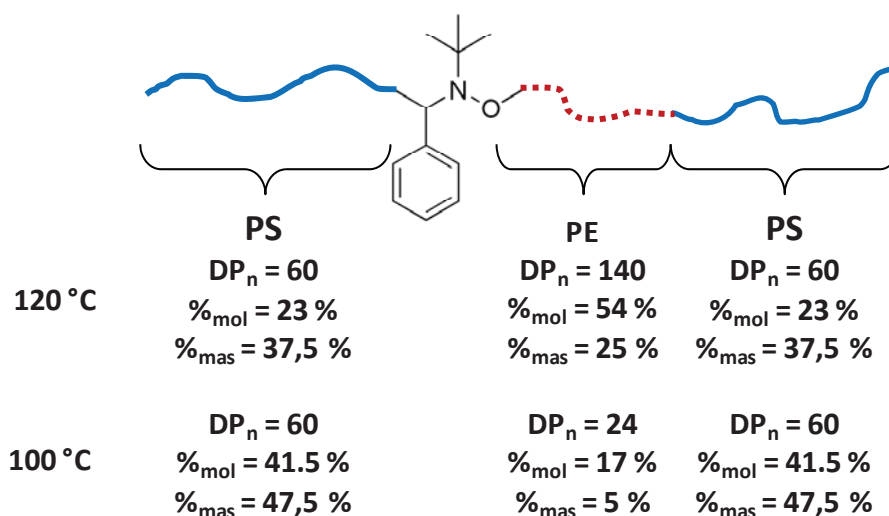


Figure 12. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des copolymères produits par polymérisation de l'éthylène à 100 et 120 °C en présence de PS synthétisés par polymérisation par ESCP. Acquisition effectuée à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v.



**Figure 13. Distributions de masses molaires des copolymères produits par polymérisation de l'éthylène à 80, 100 et 120 °C en présence de PS synthétisés par polymérisation par ESCP.**

Le degré de polymérisation du bloc de PE dans les copolymères produits à 100 et 120 °C a été calculé à partir des analyses RMN  $^1\text{H}$ . Le PS préparé par polymérisation par ESCP et utilisé comme macro-amorceur possède une masse molaire de 12 000 g/mol (mesuré par CES dans le THF), ce qui correspond approximativement à un  $\text{DP}_n$  de 120. D'après les spectres RMN  $^1\text{H}$ , le ratio éthylène/styrène dans les copolymères obtenus à 100 et 120 °C sont respectivement de 0,2 et 1,2. Par conséquent, si les réactions secondaires sont négligées (Schéma 9), les  $\text{DP}_n$  des blocs de PE sont de 24 à 100 °C et de 140 à 120 °C (Figure 14).



**Figure 14. Degrés de polymérisation des blocs PS et PE des copolymères produits par polymérisation de l'éthylène à 100 et 120 °C en présence de PS synthétisé par polymérisation par ESCP.**

#### IV.2.2.3 Polyacrylate-*b*-polyéthylène-*b*-polyacrylate

Dans la partie précédente, nous avons prouvé qu'il est possible de synthétiser des copolymères triblocs de type ABA avec un bloc central de PE semi-cristallin à partir d'un PS portant une fonction centrale alkoxyamine. Afin d'élargir la gamme de copolymères disponibles, la même réaction a été réalisée à partir de poly(acrylate d'isobornyle) (ou PiBoA) préparés par polymérisation par ESCP.



Deux polymérisations de l'éthylène ont donc été réalisées à 120 °C, sous 200 bar d'éthylène, dans 50 mL de DMC pendant 4h. La température a été fixée à 120 °C, car à cette température un bloc semi-cristallin de PE a pu être synthétisé à partir de PS fonctionnalisés par une alkoxyamine centrale. Les réactions ont été amorcées par deux PiBoA de masses molaires différentes. Ces polymères nous ont été fournis par l'équipe de Thomas Junkers et possèdent des masses molaires de 7 400 et 10 800 g/mol. Les concentrations de PiBoA utilisées ne sont pas les mêmes pour les deux réactions, et sont différentes de la concentration de PS utilisée précédemment, car les quantités fournies ne permettaient pas de travailler dans les mêmes conditions. Les copolymères synthétisés ont été analysés par DSC, RMN et DSC. Le Tableau 4 regroupe leurs caractéristiques.

**Tableau 4. Synthèse de copolymères triblocs PiBoA-*b*-PE-*b*- PiBoA à partir de PiBoA préparés par polymérisation par ESCP.<sup>a</sup>**

Exp.	Références	PiBoA	Rdt. <sup>c</sup> (g)	T <sub>f</sub> <sup>d</sup> (°C)
1	128 Copo07 <sup>a</sup>	10 800	0,01	108
2	129 Copo08 <sup>b</sup>	7 400	0,20	106

**a :** 120 °C, 200 bar, DMC 50 mL, PiBoA 540 mg (1,0 mmol/L), 4h.

**b :** 120°C, 200 bar, DMC 50 mL, PiBoA 200 mg (0,5 mmol/L), 4h.

**c :** Les rendements n'incluent pas la masse de PiBoA introduite initialement.

**d :** Déterminées par DSC.

Pour les deux réactions, après 4h, la masse de polymère récupérée est légèrement supérieure à celle de PiBoA introduite dans le réacteur, ce qui indique que la polymérisation de l'éthylène a eu lieu. Cela est confirmé par la présence d'un pic endothermique de fusion aux alentours de 107 °C pour les deux copolymères (Figure 15). Cette valeur correspond à température de fusion classique d'un PEBD. Le thermogramme du copolymère produit à partir du PiBoA de 10 800 g/mol présente deux pics exothermiques de cristallisation à 65 et 75 °C, tandis que celui du copolymère produit à partir du PiBoA de 7 400 g/mol ne possède qu'un seul pic à 101 °C. Ces valeurs indiquent une cristallisation du segment de PE en milieu confiné,<sup>17</sup> confirmant ainsi l'auto-organisation des copolymères.<sup>18</sup> Une température de cristallisation approximative de 70 °C met en évidence une surfusion importante et donc un mécanisme de cristallisation homogène dans des domaines de taille comprise entre 60 et 110 nm. La température de 100 °C est, quant à elle, pourrait correspondre à la cristallisation dans des domaines de plus petites tailles par un mécanisme hétérogène (voir Chapitre III, partie III.2.2.2a).

L'analyse RMN <sup>1</sup>H confirme la formation d'un segment de PE pour les deux réactions par l'apparition d'un signal intense à 1,3 ppm (marqué par un ♦ sur la Figure 16), caractéristique des hydrogènes des enchaînements CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>.

Les copolymères ont été analysés par CES-TCB, mais les valeurs obtenues (1 500 g/mol et 4 500 g/mol, avec une calibration PS, respectivement pour les expériences 1 et 2) ne sont pas cohérentes. Les colonnes de CES utilisées pour la séparation ne sont probablement pas adaptées pour des polymères contenant des quantités importantes d'acrylate d'isobornyle.

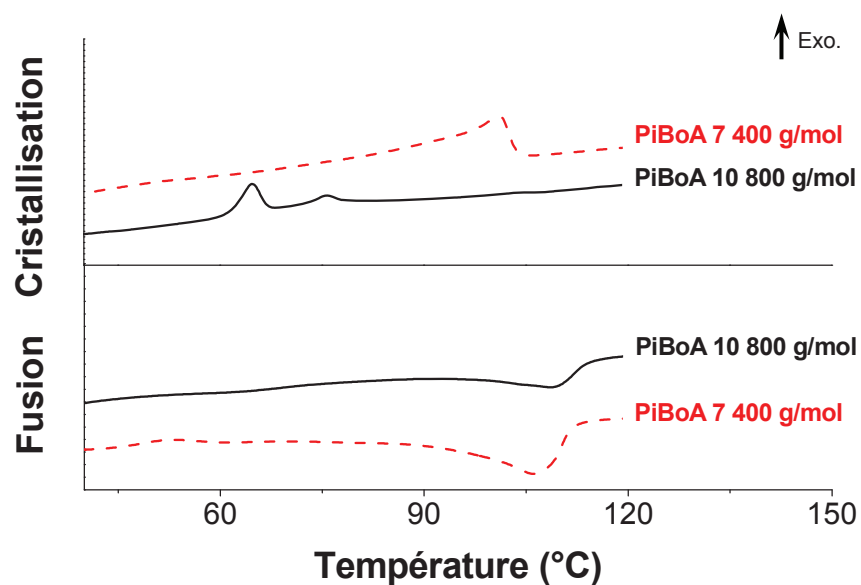


Figure 15. Analyse DSC des copolymères produits par polymérisation de l'éthylène en présence de PiBoA synthétisés par polymérisation par ESCP.

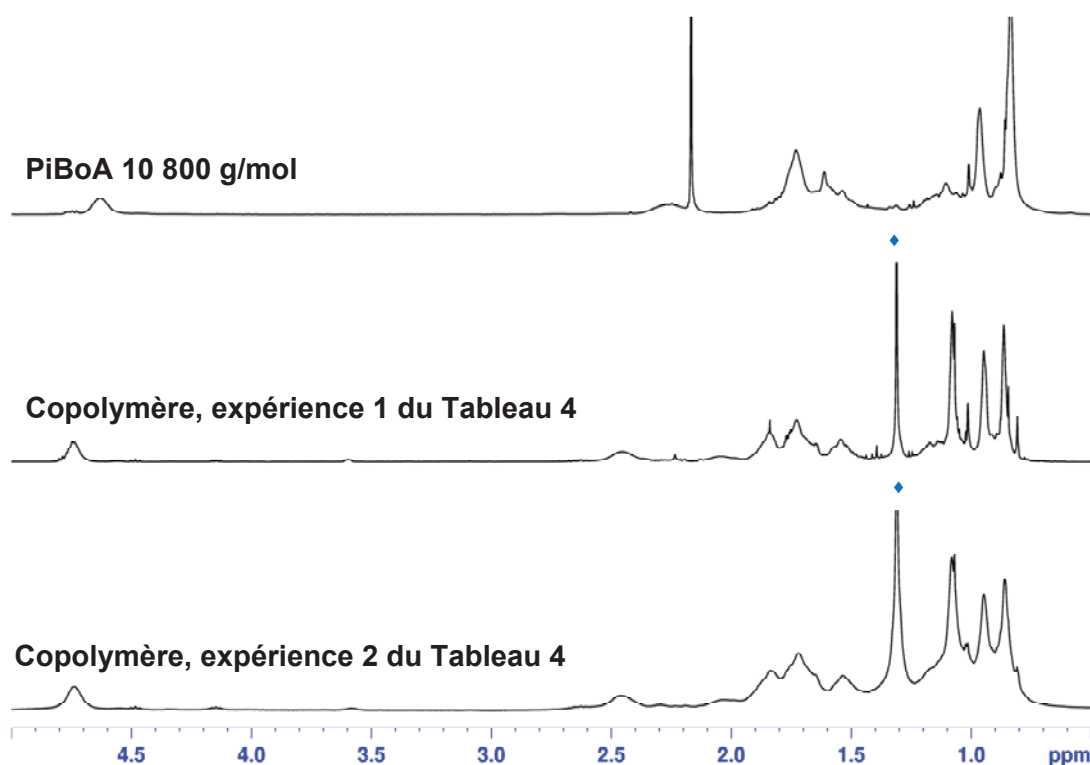


Figure 16. Spectres RMN <sup>1</sup>H des copolymères produits par polymérisation de l'éthylène en présence de PiBoA synthétisés par polymérisation par ESCP. Acquisition effectuée à 90 °C dans un mélange TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 2/1 v/v.

La synthèse de copolymères tribloc contenant un bloc central semi-cristallin de PE peut donc également être réalisée à partir d'un poly(acrylate d'isobornyle). Comme pour les copolymères PS-*b*-PE-*b*-PS, le degré polymérisation du segment de PE a été calculé à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$ . Les PiBoA utilisés possèdent des masses molaires de 10 800 et 7 400 g/mol, ce qui représente respectivement un  $\text{DP}_n$  de 52 et 36. D'après les analyses RMN  $^1\text{H}$ , le ratio éthylène/IBoA dans les copolymères obtenus sont respectivement de 0,47 et 1,24. Le  $\text{DP}_n$  du bloc de PE est donc 24 pour le copolymère préparé à partir du PiBoA de 10 800 g/mol, et de 44 pour celui préparé à partir du PiBoA de 7 400 g/mol. La masse molaire du polymère utilisé comme amorceur aurait donc un impact sur la polymérisation de l'éthylène. Plus la masse molaire est élevée, plus les radicaux propagateurs sont piégés rapidement par les nitroxydes.

## IV.3 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons montré l'efficacité de la polymérisation par ESCP en polymérisation de l'éthylène à basse température et basse pression. Les masses molaires des PE synthétisés ont pu être contrôlées par la présence d'une nitrone et prédites par une équation cinétique caractéristique de cette technique. Grâce à la polymérisation par ESCP nous avons également obtenus des PE fonctionnalisés par une alkoxyamine centrale avec un taux de fonctionnalisation de 90 %. Cette technique est particulièrement intéressante avec l'éthylène, car l'alkoxyamine est localisée entre deux segments de PE de même masse molaire. La solidité de liaison C-O dans cette alkoxyamine vis-à-vis de la thermolyse permet d'introduire efficacement une fonction réactive au centre des chaînes de polymère.

La présence d'une fonction alkoxyamine au sein des polymères peut également être utilisée pour la synthèse de copolymères triblocs de type ABA, avec un bloc central (B) de PE semi-cristallin. Des copolymères de styrène (A) et d'éthylène (B), ou d'acrylate d'isobornyle (A) et d'éthylène (B), ont ainsi été préparés. Dans ces copolymères, la longueur des blocs latéraux (A) peut être ajustée grâce à la concentration en nitrone durant l'étape de synthèse du polymère du monomère A. La longueur du bloc de PE (B) peut, quant à elle, être contrôlée, jusqu'à un certain point, par la pression en éthylène et/ou la température de réaction.

En revanche, la synthèse de copolymères triblocs de type ABA, où les blocs latéraux (A) sont en PE est pour le moment impossible, comme l'est la polymérisation par NMP de l'éthylène. La liaison C-O des PE synthétisés par polymérisation par ESCP n'est pas assez fragile pour permettre leur utilisation comme macro-amorceurs. Des travaux sont aujourd'hui en cours en partenariat avec l'équipe de Didier Gigmes sur l'utilisation de nitrones photosensibles pour résoudre ce problème. Ces nitrones devraient permettre la synthèse de PE portant une alkoxyamine stable thermiquement mais susceptible de subir une photolyse à des températures plus basses.

## IV.4 Références bibliographiques

1. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, (1), 63-235.
2. Fischer, H. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, (14), 3925-3927.
3. Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Koulic, C.; Claes, M.; Hoebeke, M.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2002**, 35, (19), 7214-7223.
4. Gaudel-Siri, A.; Siri, D.; Tordo, P. *Chemphyschem* **2006**, 7, (2), 430-438.
5. Lin, C. Y.; Marque, S. R. A.; Matyjaszewski, K.; Coote, M. L. *Macromolecules* **2011**, 44, (19), 7568-7583.
6. Gigmes, D.; Gaudel-Siri, A.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P.; Astolfi, P.; Greci, L.; Rizzoli, C. *Helvetica Chimica Acta* **2006**, 89, (10), 2312-2326.
7. Wong, E. H. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (21), 7273-+.
8. Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, 47, (4), 1098-1107.
9. Wong, E. H. H.; Boyer, C.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. *Chemical Communications* **2010**, 46, (11), 1959-1961.
10. Detrembleur, C.; Debuigne, A.; Altintas, O.; Conradi, M.; Wong, E. H. H.; Jerome, C.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, (1), 135-147.
11. Junkers, T.; Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2009**, 42, (14), 5027-5035.
12. Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (8), 3785-3793.
13. Dommanget, C.; Boisson, C.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Monteil, V.; Boisson, F.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C.; Guillaneuf, Y.; Gigmes, D. *Macromolecules* **2013**, 46, (1), 29-36.
14. Wong, E. H. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (5), 1008-1017.
15. Luft, G.; Lim, P. C.; Yokawa, M. *Makromol. Chem.* **1983**, 184, (1), 207-16.
16. Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, 32, (5), 1620-1625.
17. Woo, E.; Huh, J.; Jeong, Y. G.; Shin, K. *Physical Review Letters* **2007**, 98, (13).
18. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, (6), 1602-1617.



# **Conclusion générale**



# Conclusion générale

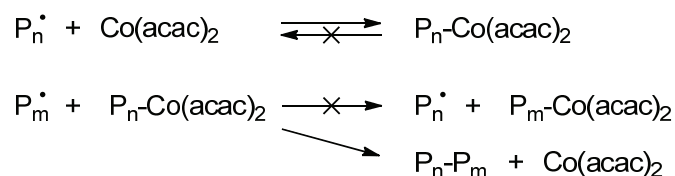
---

L'objectif final de cette thèse était de synthétiser des copolymères à blocs comportant des segments de polyéthylène (PE) à l'aide de la polymérisation radicalaire uniquement. Pour ce faire, nous avons envisagé l'application de plusieurs techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) à la polymérisation de l'éthylène, tirant ainsi profit de l'expertise développée au laboratoire dans les deux domaines. Ces travaux bénéficient en effet de la découverte de l'activation de la polymérisation radicalaire de l'éthylène par les solvants organiques lors de la thèse précédente.<sup>1</sup> L'utilisation de solvants organiques, comme milieu réactionnel, permet de rendre la polymérisation de l'éthylène efficace à basse pression (< 300 bar) et basse température (< 100 °C). Dans ces conditions, les réactions de transfert irréversibles inter- et intramoléculaires, qui perturbent les mécanismes de contrôle de la PRC, sont moins fréquentes en comparaison de la polymérisation industrielle de l'éthylène (> 2 000 bar, > 100 °C). L'étude de la PRC peut donc être envisagée dans de meilleures conditions avec de plus grandes chances de succès.

La première partie de cette thèse a été axée sur la polymérisation radicalaire contrôlée par le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (CMRP). Les travaux présentés ont été réalisés en collaboration avec le Professeur Detrembleur de l'Université de Liège (Belgique). Le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  est connu pour pouvoir contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle (VAc) selon un mécanisme de terminaison réversible ou de transfert dégénératif. Dans le cas de l'éthylène, la polymérisation n'a pu être contrôlée. Les PE synthétisés par polymérisation par CMRP présentent des distributions de masses molaires plus étroites que celles des PE produits par polymérisation radicalaire conventionnelle, mais ces distributions sont bimodales et n'évoluent pas au cours de la réaction. Ce comportement est inédit pour les complexes de cobalt et ressemble à celui observé récemment avec les complexes de cuivre.<sup>2</sup>

Au vu des différents résultats obtenus, un mécanisme de couplage a été proposé (Schéma 1). Dans ce mécanisme, la liaison cobalt-carbone est supposée trop stable pour permettre sa rupture homolytique et le contrôle de la polymérisation grâce à une réaction de terminaison réversible. De plus, l'addition d'un radical propagateur sur un complexe de cobalt, déjà lié à une chaîne de PE, conduirait au couplage des deux chaînes plutôt qu'à la réaction de transfert dégénératif.



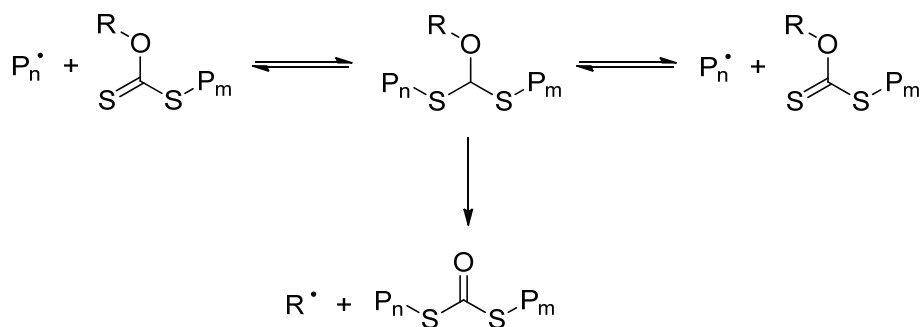


**Schéma 1. Mécanisme proposé de couplage en polymérisation radicalaire de l'éthylène en présence de  $Co(acac)_2$ .**

L'étude des différents paramètres de la réaction (température, pression, type d'amorceur, concentration  $Co(acac)_2$ , changement de métal ...) n'a pas permis de trouver des conditions favorables pour s'affranchir de cette réaction de couplage et conduire à la polymérisation par CMRP de l'éthylène. Comme cela a été prouvé avec d'autres monomères que l'éthylène, la structure du ligand du complexe de cobalt possède un effet important sur le mécanisme de polymérisation. En modifiant la structure du ligand, par exemple, il est possible de passer d'une polymérisation par CCTP des acrylates à une polymérisation par CMRP, ou encore de modifier la force de la liaison carbone-cobalt. Pour approfondir cette étude, il sera donc nécessaire de s'intéresser à d'autres ligands. Cependant, même si la polymérisation par CMRP de l'éthylène est obtenue, cette technique nécessitera l'utilisation d'une grande quantité de complexe de cobalt, dont les inconvénients peuvent être multiples (coloration du polymère, toxicité, élimination des complexes de cobalt, coût ...).

L'étude de la polymérisation par RAFT de l'éthylène s'est avérée plus concluante que celle de la polymérisation par CMRP. Effectivement, grâce à l'utilisation de xanthate, le contrôle de polymérisation radicalaire de l'éthylène a pu être démontré pour la première fois, à notre connaissance. Des PE avec de faibles dispersités ( $D < 1,9$ ) et des masses molaires augmentant linéairement (jusqu'à 2 000 g/mol) avec les rendements ont été synthétisés. Des copolymères à blocs de poly(acétate de vinyle)-*b*-polyéthylène ont également été produits.

Avec ces travaux, nous avons montré l'importance du choix de l'agent de transfert. La polymérisation de l'éthylène est contrôlée par les xanthates, inhibée par les trithiocarbonates et mal contrôlée par les dithiocarbamates. Nous avons également montré que le choix du groupement stabilisant des xanthate est crucial pour la qualité du contrôle. Une réaction secondaire, propre à la polymérisation de l'éthylène, a été identifiée. En parallèle de la fragmentation classique des radicaux intermédiaires au niveau de la liaison C-S, la fragmentation peut également se produire au niveau de la liaison C-O du groupement stabilisant alkyloxy (Schéma 2). Cette réaction étant irréversible, elle conduit à une perte progressive des extrémités xanthates réactives et à la formation d'une population de chaînes mortes portant une fonction centrale *S,S*-dithiocarbonate.



**Schéma 2. Réaction secondaire en polymérisation par RAFT de l'éthylène.**

Afin d'améliorer la qualité du contrôle, il est donc nécessaire de synthétiser un nouvel agent de transfert dont le groupement stabilisant ne possède pas de liaison susceptible de se rompre. Pour cela, nous avons envisagé le remplacement du groupement alkyloxy par un groupement triméthysilanolate. Des travaux similaires menés sur l'utilisation de dithiocarbamates ont montré que cette réaction secondaire n'avait pas lieu avec ce type d'agent de transfert. Cependant la polymérisation n'a pas pu être contrôlée à cause de la faible constante de transfert de l'agent utilisé.

De plus, il reste à élargir la gamme de copolymères à blocs synthétisables par polymérisation par RAFT. Pour viser la copolymérisation de l'éthylène et des monomères activés (acrylates, styrènes, etc.) il sera intéressant d'étudier l'efficacité des dithiocarbamates commutables en polymérisation de l'éthylène.<sup>3</sup>

La dernière partie de ce manuscrit a été consacré à la polymérisation par ESCP de l'éthylène. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec les Professeurs Gigmes (Université d'Aix-Marseille), Junkers (Université de Hasselt, Belgique) et Barner-Kowollik (Université de Karlsruhe, Allemagne). L'ESCP, technique de polymérisation dérivée de la polymérisation par NMP *in situ*, a été appliquée avec succès à la polymérisation de l'éthylène. L'ajout d'une nitronne dans le milieu de polymérisation permet à la fois de maîtriser les masses molaires des PE synthétisés et de les fonctionnaliser avec une alkoxyamine située au centre des chaînes. La liaison carbone-oxygène de la fonction alkoxyamine étant trop forte, nous ne sommes pas parvenus à utiliser ces PE comme macro-amorceurs et produire ainsi des copolymères triblocs PE-*b*-X-*b*-PE, où X aurait été un segment composé de monomères polaires. Cependant la force de la liaison carbone-oxygène peut être mise à profit pour introduire une fonction réactive au centre des chaînes de PE sans les fragiliser.

Des copolymères triblocs avec un bloc central de PE ont néanmoins été synthétisés à partir de polystyrènes et de polyacrylates préparés par polymérisation par ESCP. Dans ces copolymères, la longueur des blocs latéraux (polystyrène ou polyacrylate) est déterminée par la concentration en nitronne utilisée pendant la première étape de la synthèse, tandis que la longueur du bloc de PE peut être ajustée par la pression en éthylène et la température durant la seconde étape.

Pour améliorer cette technique de polymérisation, l'utilisation de nitrones photosensibles peut s'avérer pertinente. Avec ce type de nitrone, nous espérons pouvoir obtenir une photolyse des alkoxyamines présentes au centre des chaînes de PE. Cela permettrait d'envisager, non seulement la synthèse de copolymères triblocs dans lesquels les blocs latéraux seraient du PE, mais aussi la polymérisation par NMP de l'éthylène. Une collaboration avec Yohann Guillaneuf de l'Université d'Aix-Marseille a été initiée sur cette thématique.

Les différents travaux de recherche entrepris au laboratoire C2P2 ces dernières années (notamment dans le cadre de l'ANR FRaPE portée par Vincent Monteil) sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène ont permis des avancées significatives dans ce domaine : la polymérisation radicalaire à basse pression dans des milieux solvants ou aqueux et maintenant la polymérisation radicalaire contrôlée au cours de cette thèse. La polymérisation hybride radicalaire/catalyse menée par Vincent Monteil est aussi très prometteuse mais demande encore un travail de développement important. L'étude de la polymérisation séquencée catalyse puis radicalaire menée par Christophe Boisson et Franck D'Agosto à partir d'un travail sur la fonctionnalisation d'extrémités de chaînes de PE produites par CCTP (Catalytic Chain Transfer Polymerization) est à un niveau de maturité plus poussé. Chacune de ces avancées a ouvert de nouvelles perspectives pour la polymérisation de l'éthylène et notamment pour obtenir des architectures à base de polyéthylène.

Même si la grande majorité des techniques de PRC n'a toujours pas atteint le stade de l'utilisation en production industrielle, celles-ci donnent accès à des matériaux de spécialité inaccessibles par les techniques de polymérisations classiques. L'application de la PRC à la polymérisation de l'éthylène ne remplacera assurément pas la polymérisation radicalaire conventionnelle ou catalytique pour la production des polymères de commodité à base d'éthylène. Toutefois la production de (co)polymères de spécialité notamment polaires, à haute valeur ajoutée, à partir d'un monomère accessible en grande quantité à faible coût présente un intérêt économique non négligeable. Si la gamme des copolymères contenant des segments de PE parvient à être élargie, notamment en utilisant la technique RAFT/MADIX qui semble la plus prometteuse, il est fort probable que la PRC de l'éthylène puisse trouver des applications industrielles. Il reste donc à transformer l'essai. Les travaux de cette thèse ont positionné des jalons pour y parvenir.

1. Grau, E. Polymerization of ethylene: from free radical polymerization to hybrid radical/catalytic polymerization. Université Claude Bernard - Lyon 1, Villeurbanne, 2010.
2. Schröder, K.; Konkolewicz, D.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Organometallics* **2012**, 31, (22), 7994-7999.
3. Keddie, D. J.; Guerrero-Sanchez, C.; Moad, G.; Mulder, R. J.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4205-4215.





# **Partie expérimentale**



# Partie expérimentale

<b>1</b>	<b>Caractérisation des polymères.....</b>	<b>232</b>
a)	Chromatographie d'exclusion stérique dans le TCB.....	232
b)	Chromatographie d'exclusion stérique dans le THF.....	232
c)	Résonance magnétique nucléaire.....	232
d)	Calcul des longueurs moyennes des enchaînements d'unités VAc dans les copolymères	
poly(éthylène-co-acétate de vinyle).....		233
e)	Calorimétrie différentielle à balayage.....	233
<b>2</b>	<b>Polymérisations.....</b>	<b>234</b>
2.1	Homopolymérisations de l'éthylène.....	234
2.1.1	Protocole général.....	234
2.1.2	Description du réacteur.....	235
2.1.3	Polymérisation radicalaire conventionnelle.....	235
2.1.4	Polymérisation par CMRP.....	235
a)	A partir du mélange V-70 / Co(acac) <sub>2</sub> .....	235
b)	A partir du mélange AIBN / Co(acac) <sub>2</sub> / Pyridine.....	236
c)	A partir de l'alkyl-cobalt.....	236
2.1.5	Polymérisation par RAFT.....	238
2.1.6	Polymérisation par NMP.....	238
2.1.7	Polymérisation par ESCP.....	239
2.2	Hopolymérisations des autres monomères.....	239
a)	Polymérisation par RAFT de l'acétate de vinyle.....	239
b)	Polymérisation par ESCP du styrène.....	239
2.3	Copolymérisations statistiques.....	240
a)	Copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par CMRP.....	240
b)	Copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par RAFT.....	240
2.4	Synthèse de copolymères à blocs.....	241
2.4.1	Polymérisation par RAFT.....	241
a)	Polyéthylène-b-polyéthylène.....	241
b)	Polyéthylène-b-poly(acétate de vinyle).....	242
c)	Polyéthylène-b-poly(éthylène-co-acétate de vinyle).....	242
d)	Poly(acétate de vinyle)-b-polyéthylène.....	243
e)	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-b-polyéthylène.....	243
f)	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-b-poly(acétate de vinyle).....	244
g)	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-b- poly(éthylène-co-acétate de vinyle).....	244
2.4.2	Polymérisation par ESCP.....	245
a)	Essai de synthèse du Polyéthylène-b-poly(acrylate de butyle)-b-polyéthylène.....	245
b)	Polystyrène-b-polyéthylène-b-polystyrène.....	245
c)	Poly(acrylate d'isobornyle)-b-polyéthylène-b-poly(acrylate d'isobornyle).....	246
<b>3</b>	<b>Synthèses d'agents RAFT.....</b>	<b>246</b>
a)	Synthèse du xanthate de O-éthyle.....	246
b)	Synthèse du xanthate de O-méthyle.....	247
c)	Synthèse du S,S-dipropyl-trithiocarbonate.....	248



# 1 Caractérisation des polymères

## *a) Chromatographie d'exclusion stérique dans le TCB*

Les mesures des masses molaires de tous les polymères, hormis celles des poly(acétate de vinyle) et des polystyrène, ont été réalisées par chromatographie d'exclusion stérique à 150 °C dans le 1,2,4-trichlorobenzène (CES-TCB) sur un appareil de chromatographie Viscotek (de la société Malvern Instruments). La phase mobile est stabilisée par le 2,6-di(*tert*-butyl)-4-méthylphenol (200 mg/L) et s'écoule à un débit de 1 mL/min. Les polymères ont été analysés à une concentration de 6 mg/mL. La séparation est conduite à travers trois colonnes de Agilent Technologies (PLgel Olexis 300 mm x 7 mm). L'appareil (HT-GPC Module 350A) est équipé d'un réfractomètre, d'un viscosimètre et d'un système double de diffusion de la lumière (LALS et RALS). Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et les dispersités ( $D = M_w/M_n$ ) sont calculées grâce à une calibration conventionnelle obtenue à partir d'étalons de polyéthylène.

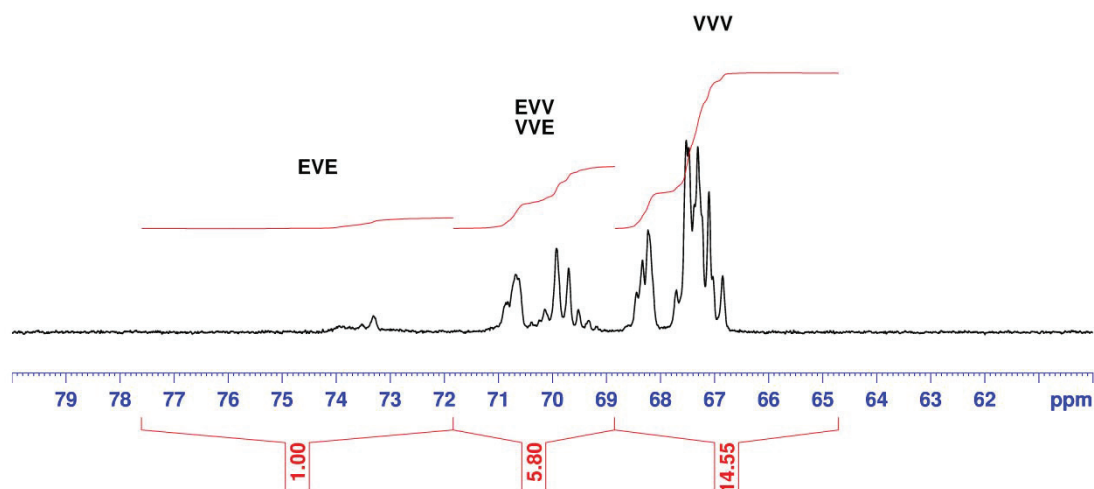
## *b) Chromatographie d'exclusion stérique dans le THF*

Les mesures des masses molaires des polystyrènes et des poly(acétate de vinyle) ont été réalisées par chromatographie d'exclusion stérique à 40°C dans le THF (CES-THF) à un débit de 1 mL/min sur un appareil de chromatographie Viscotek (de la société Malvern Instruments). Les polymères sont analysés à une concentration de 3 mg/mL après filtration sur des membranes de 0,45 µm de taille de pores. La séparation est conduite à travers trois colonnes de Malvern Instruments [T6000M General Mixed Org (300 × 8 mm)]. L'appareil (Viscotek TDA305) est équipé d'un réfractomètre et d'un détecteur UV. Les masses molaires moyennes en nombre et les dispersités sont calculées grâce à une calibration conventionnelle obtenue à partir d'étalons de polystyrène.

## *c) Résonance magnétique nucléaire*

Les analyses RMN ont été réalisées à 90 °C dans un mélange tétrachloroéthylène/benzène deutéré (TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 2/1 v/v avec un spectromètre Bruker Avance 400 (<sup>1</sup>H : 400,13 MHz ; <sup>13</sup>C : 100,61 MHz). La température a été calibrée avec un tube contenant 80 % d'éthylène glycol et 20 % de diméthylsulfoxyde-d<sub>6</sub>. L'acquisition des spectres <sup>1</sup>H, gCOSY, gHSQC et gHMBC a été effectuée avec une sonde BBFO+ de 5 mm possédant une bobine à gradient Z. L'acquisition des spectres <sup>13</sup>C et DEPT135 a été effectuée avec une sonde SEX de 10 mm possédant une bobine à gradient Z. Les déplacements chimiques sont donnés en fonction du tétraméthylsilane comme référence interne.

d) *Calcul des longueurs moyennes des enchaînements d'unités VAc dans les copolymères poly(éthylène-co-acétate de vinyle)*



**Figure 1.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un poly(éthylène-co-acétate de vinyle) obtenu à 90 °C dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  (2/1 v/v).

La longueur moyenne des enchaînements ( $L_v$ ) d'unités acétate de vinyle (VAc) dans un copolymère poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est calculée grâce à l'Équation 1. Dans cette équation EVE représente l'intégrale des signaux EVE sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la Figure 1. EVV représente l'intégrale des signaux EVV et VVE (qui sont confondus) et VVV représente l'intégrale du signal VVV sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la Figure 1.

$$L_v = \frac{\text{EVE} + \text{EVV} + \text{VVV}}{\text{EVE} + \text{EVV}/2}$$

**Équation 1.** Formule de calcul pour déterminer  $L_v$  dans un poly(éthylène-co-acétate de vinyle).

e) *Calorimétrie différentielle à balayage*

Les mesures des taux de cristallinité et des températures de fusion ( $T_f$ ) ont été réalisées sur un calorimètre Mettler Toledo DSC1. Les échantillons (5 – 15 mg) ont subi le cycle suivant :

1. Montée en température de 30 à 160 °C à 5 °C par minute
2. Isotherme à 160 °C pendant 1 minute
3. Descente de 160 à 30 °C à 20 °C par minute
4. Isotherme à 30 °C pendant 1 minute
5. Montée en température de 30 à 160 °C à 5 °C par minute

La première montée en température est utilisée pour s'affranchir du passé thermique de l'échantillon. Les mesures des températures de fusion et des taux de cristallinité ont été réalisées pendant la seconde montée en température.

## 2 Polymérisations

### 2.1 Homopolymérisations de l'éthylène



**Attention, toutes les expériences suivantes impliquent l'utilisation d'un gaz explosif sous pression et nécessitent des précautions particulières.**

#### 2.1.1 Protocole général

Les polymérisations et copolymérisation de l'éthylène ont été réalisées dans un réacteur en acier de 160 mL de la société Parr Instrument Co., équipé d'un système d'agitation, de chauffage et d'une soupape de sécurité (voir partie 2.1.2). Pour des pressions au-delà de 20 bar, un ballast intermédiaire d'éthylène de 1,5 L a été utilisé. Le remplissage du ballast est effectué par liquéfaction de l'éthylène à 20 °C et 40 bar. Lorsque la pression à l'intérieur du ballast est stabilisée, celui-ci est isolé et chauffé pour atteindre une pression d'éthylène de 300 bar. Le ballast est ensuite utilisé pour alimenter et maintenir la pression dans le réacteur par additions successives d'éthylène.

Avant chaque polymérisation, le réacteur est préchauffé à la température de réaction et dégazé par trois cycles vide-argon de 30 minutes chacun. Le milieu de polymérisation (solvant, amorceur, etc.) est introduit dans le réacteur par une canule sous balayage d'argon. L'agitation est alors mise en route à 300 tours par minutes et la pression d'éthylène est établie à la valeur désirée. L'arrêt de la polymérisation est obtenu par refroidissement et dégazage du réacteur. Lorsque la réaction est effectuée à plus de 50 bar, le dégazage doit être effectué lentement pour limiter la quantité de polymère entraînée par l'éthylène. Le polymère est séparé du solvant par évaporation de ce dernier à température ambiante et pression atmosphérique, puis le polymère est séché à 80 °C sous vide jusqu'à masse constante.

### 2.1.2 Description du réacteur

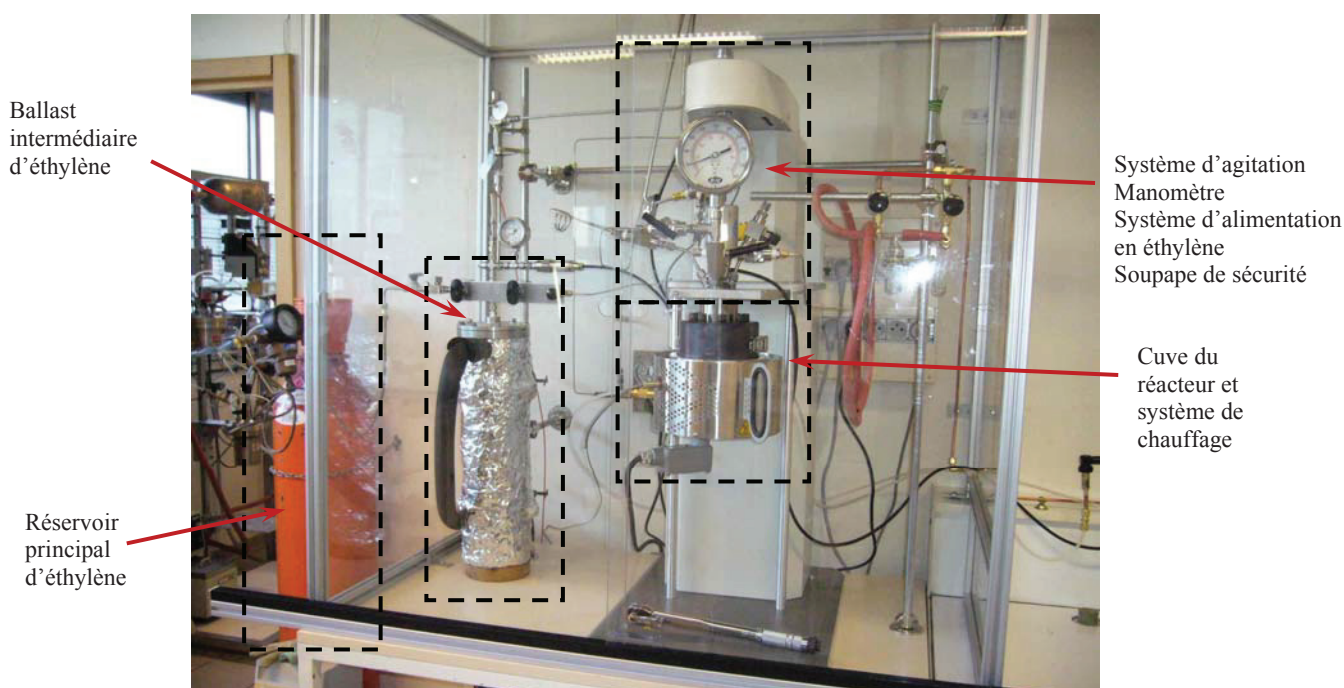


Figure 2. Réacteur de polymérisation de l'éthylène à 20 – 200 bar.

### 2.1.3 Polymérisation radicalaire conventionnelle

- **Matériel**

Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu.

- **Protocole**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk. Il est ensuite dissout dans le DMC (50 mL). La solution est introduite dans le réacteur par une canule sous balayage d'argon lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

### 2.1.4 Polymérisation par CMRP

a) *A partir du mélange V-70 / Co(acac)<sub>2</sub>*

- **Matériel**

Le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthyl valéronitrile) (V-70, Wako) et le bis(acétylacétonate) de cobalt (Co(acac)<sub>2</sub>, Aldrich, 97 %) sont utilisés directement sans purification. Le carbonate de

diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu.

- **Protocole**

Le V-70 et le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sont dégazés par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun à 0 °C dans un tube de Schlenk avant d'être dissouts dans le DMC (50 mL). La solution est introduite dans le réacteur par une canule sous balayage d'argon lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 40 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

**b) A partir du mélange AIBN /  $\text{Co}(\text{acac})_2$  / Pyridine**

- **Matériel**

Le *N,N*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%), le bis(acétylacétonate) de cobalt ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ , Aldrich, 97 %) et la pyridine (Aldrich, 99,8 %) sont utilisés directement sans purification. Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu.

- **Protocole**

L'AIBN et le  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sont dégazés par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk avant d'être dissouts dans le DMC (50 mL). La solution est introduite dans le réacteur par une canule sous balayage d'argon lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 ou 90 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

Si la polymérisation nécessite l'utilisation de pyridine, l'AIBN et de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  sont dissouts dans le mélange de DMC et de pyridine (50 mL), puis la solution est dégazée par bullage d'argon pendant 30 minutes. La solution est ensuite introduite dans le réacteur par une canule sous balayage d'argon lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 ou 90 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

**c) A partir de l'alkyl-cobalt**

- **Matériel**

Les oligomères de poly(acétate de vinyle) terminés par un  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ( $\text{R}_{\text{VAc}}\text{-Co}(\text{acac})_2$ , ou alkyl-cobalt) en solution dans le dichlorométhane nous ont été fournis par l'équipe du Professeur Christophe Detrembleur à l'Université de Liège en Belgique et ont été utilisés directement. Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu.

- **Protocole n°1**

La solution d'alkyl-cobalt dans le dichlorométhane est placée dans un tube de Schlenk à 0 °C puis le solvant est éliminé par évaporation sous vide. L'alkyl-cobalt est ensuite dissout dans le DMC (50 mL). La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon à 40 °C par une canule. La pression est rapidement établie à 200 bar et le milieu réactionnel est agité à 300 tours par minute pendant 2 heures. A la fin de cette période, la température du réacteur est abaissée et le réacteur est dégazé lentement. Le milieu réactionnel est récupéré dans un tube de Schlenk sous argon par une canule puis divisé en deux fractions de même volume (environ 25 mL). Une partie est utilisée pour les analyses, tandis que la seconde est conservée sous argon pour réamorcer la polymérisation de l'éthylène.

Du DMC (environ 25 mL) est ajouté à la seconde moitié du milieu réactionnel. La nouvelle solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon à 70 °C par une canule. La pression est rapidement établie à 200 bar et le milieu réactionnel est agité à 300 tours par minute pendant 4 heures. A la fin de cette période, la température du réacteur est abaissée et le réacteur est dégazé lentement. Le polymère est séparé du solvant par évaporation de ce dernier à température ambiante et pression atmosphérique, puis le polymère est séché à 80 °C sous vide.

- **Protocole n°2**

La solution d'alkyl-cobalt dans le dichlorométhane est placée dans un tube de Schlenk à 0 °C puis le solvant est éliminé par évaporation sous vide. L'alkyl-cobalt est ensuite dissout dans le DMC (50 mL). La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon à 40 °C par une canule. La pression est rapidement établie à 100 bar et le milieu réactionnel est agité à 300 tours par minute pendant 30 minutes. A la fin de cette période, la température est augmentée jusqu'à 70 °C (1 heure environ) puis la pression est ajustée à 200 bar. Après 3 heures, la température du réacteur est abaissée et le réacteur est dégazé lentement. Le milieu réactionnel est récupéré dans un tube de Schlenk sous argon par une canule puis divisé en deux fractions de même volume (environ 25 mL). Une partie est utilisée pour les analyses, tandis que la seconde est conservée sous argon pour réamorcer la polymérisation de l'éthylène.

Du DMC (environ 25 mL) est ajouté à la seconde moitié du milieu réactionnel. La nouvelle solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon à 70 °C par une canule. La pression est rapidement établie à 200 bar et le milieu réactionnel est agité à 300 tours par minute pendant 4 heures. A la fin de cette période, la température du réacteur est abaissée et le réacteur est dégazé lentement. Le polymère est séparé du solvant par évaporation de ce dernier à température ambiante et pression atmosphérique, puis le polymère est séché à 80 °C sous vide.

## 2.1.5 Polymérisation par RAFT

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le xanthate de *O*-éthyle (XO-Et) est synthétisé selon le protocole présenté dans la partie 3a). Le xanthate de *O*-méthyle (XO-Me) est synthétisé selon le protocole présenté dans la partie 3b). Le *N*-méthyl(phényl)-cyanométhylcarbamodithioate (DTC-NPhMe, Aldrich, 98 %) et le *S,S*-diméthyl-trithiocarbonate (Aldrich, 98 %) sont utilisés directement sans purification. Le *S,S*-dipropyl-trithiocarbonate est synthétisé selon le protocole présenté dans la partie 3c). Le *S,S*-dibenzyl-trithiocarbonate est utilisé directement.

- **Protocole**

L'AIBN et l'agent de transfert (XO-Et, XO-Me, DTC-NPhMe, trithiocarbonate) sont dissouts dans le DMC (50 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 30 minutes. La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

## 2.1.6 Polymérisation par NMP

- **Matériel**

Le BlocBuilder<sup>®</sup> nous a été fourni par la société Arkema et est utilisé directement. Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu.

- **Protocole**

Le BlocBuilder<sup>®</sup> est dissout dans le DMC (50 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est placée dans un bain de glace et dégazée par bullage d'argon pendant 1h. La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 120 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.



### 2.1.7 Polymérisation par ESCP

- **Matériel**

Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98 %) et la *N-tert*-butyl- $\alpha$ -phénylnitrone (PBN, Alfa Aesar, 98 %) sont utilisés directement sans purification. Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) a été séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu.

- **Protocole**

L'AIBN et la PBN sont dissouts dans le DMC (50 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 30 minutes. La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

## 2.2 Hopolymérisations des autres monomères

### a) Polymérisation par RAFT de l'acétate de vinyle

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le xanthate de *O*-éthyle (XO-Et) est synthétisé selon le protocole présenté dans la partie 3a). L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon.

- **Protocole**

L'AIBN et le XO-Et sont dissouts dans un mélange de DMC (20 mL) et de VAc (10 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est ensuite dégazée par bullage d'argon pendant 1 heure dans un bain de glace, puis placée à 70 °C sous agitation pendant 3 heures. La réaction est stoppée par refroidissement. Le polymère est récupéré par précipitation dans l'heptane, élimination du surnageant, évaporation des solvants résiduels à température ambiante et pression atmosphérique puis à 60 °C sous vide pendant 2 heures.

### b) Polymérisation par ESCP du styrène

- **Matériel**

Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98 %) et la *N-tert*-butyl- $\alpha$ -phénylnitrone (PBN, Alfa Aesar, 98 %) sont utilisés directement sans purification. Le styrène (Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon.



- **Protocole**

L'AIBN (260 mg) et la PBN (565 mg) sont dégazés par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk. 40 mL de styrène sont ensuite ajoutés sous argon. La solution est chauffée à 60 °C pendant 6h. En fin de polymérisation, le polystyrène est récupéré par précipitation dans du méthanol et filtration. Le polystyrène est ensuite séché à 60 °C sous vide.

## 2.3 Copolymérisations statistiques



**Attention, toutes les expériences suivantes impliquent l'utilisation d'un gaz explosif sous pression et nécessitent des précautions particulières.**

### a) *Copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par CMRP*

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) et le bis(acétylacétonate) de cobalt (Co(acac)<sub>2</sub>, Aldrich, 97 %) sont utilisés directement sans purification. L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon.

- **Protocole**

L'AIBN et le Co(acac)<sub>2</sub> sont dégazés par 3 cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk. Ils sont ensuite dissouts dans un mélange de DMC et de VAc (50 mL). La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1 à l'exception de la méthode utilisée pour isoler le polymère. Le polymère est récupéré par précipitation dans l'heptane, élimination du surnageant, évaporation des solvants résiduels à température ambiante et pression atmosphérique puis à 80 °C sous vide.

### b) *Copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle par RAFT*

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le xanthate de *O*-éthyle (XO-Et) est synthétisé selon le protocole présenté dans la partie 3a). L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon.

- **Protocole**

L'AIBN et le XO-Et sont dissouts dans un mélange de DMC et de VAc (50 mL). La solution est ensuite dégazée par bullage d'argon pendant 30 minutes. La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1 à l'exception de la méthode utilisée pour isoler le polymère. Le polymère est récupéré par précipitation dans l'heptane, élimination du surnageant, évaporation des solvants résiduels à température ambiante et pression atmosphérique puis à 80 °C sous vide.

## 2.4 Synthèse de copolymères à blocs



**Attention, toutes les expériences suivantes impliquent l'utilisation d'un gaz explosif sous pression et nécessitent des précautions particulières.**

### 2.4.1 Polymérisation par RAFT

#### a) *Polyéthylène-b-polyéthylène*

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le macro-agent RAFT de polyéthylène est préparé par polymérisation par RAFT de l'éthylène selon le protocole présenté dans la partie 2.1.5.

- **Protocole**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk, puis dissout dans le DMC (10 mL).

Le macro-agent RAFT de polyéthylène est broyé, puis placé dans le réacteur. Le réacteur et le polymère sont chauffés à la température de réaction (généralement à 70 °C) et dégazés par quatre cycles vide-argon de 15 minutes chacun. 40 mL de DMC sont ensuite introduit dans le réacteur par une canule.

La solution d'AIBN est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule et la pression est rapidement établie à la valeur désirée. Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

**b) Polyéthylène-*b*-poly(acétate de vinyle)**

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le macro-agent RAFT de polyéthylène est préparé par polymérisation par RAFT de l'éthylène selon le protocole présenté dans la partie 2.1.5. L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon.

- **Protocole**

L'AIBN est placé dans un tube de Schlenk, puis dissout dans un mélange de DMC (7,5 mL) et de VAc (7,5 mL). Le macro-agent RAFT de polyéthylène est broyé le plus finement possible et réparti dans cinq flacons de 5 mL. 3 mL de la solution d'AIBN sont placés dans chaque flacon. Les suspensions contenues dans les flacons sont ensuite dégazées par bullage d'argon pendant 2 minutes. Les flacons sont placés sous agitation à 70 °C. Les flacons sont retirés régulièrement du bain pour pouvoir suivre la réaction.

L'arrêt de la polymérisation est obtenu par refroidissement du flacon et par dilution dans de l'heptane. Le polymère est récupéré par évaporation des solvants à température ambiante et pression atmosphérique, puis le polymère est séché à 80 °C sous vide.

**c) Polyéthylène-*b*-poly(éthylène-co-acétate de vinyle)**

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le macro-agent RAFT de polyéthylène est préparé par polymérisation par RAFT de l'éthylène selon le protocole présenté dans la partie 2.1.5. L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon.

- **Protocole**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk, puis dissout dans le DMC (10 mL).

Le macro-agent RAFT de polyéthylène est broyé, puis placé dans le réacteur. Le réacteur et le polymère sont chauffés à la température de réaction (généralement à 70 °C) et dégazés par quatre cycles vide-argon de 15 minutes chacun. 40 mL d'un mélange de DMC et de VAc sont ensuite introduit dans le réacteur par une canule.

La solution d'AIBN est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule et la pression est rapidement établie à la valeur désirée. Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

**d) Poly(acétate de vinyle)-b-polyéthylène**

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le macro-agent RAFT de poly(acétate de vinyle) est préparé par polymérisation par RAFT du VAc selon le protocole présenté dans la partie 2.2a).

- **Protocole**

Le macro-agent RAFT de poly(acétate de vinyle) et l'AIBN sont dissouts dans le DMC (50 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 30 minutes. La solution est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule lorsque celui-ci est à la température de réaction (généralement à 70 °C). Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

**e) Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-b-polyéthylène**

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est préparé par copolymérisation par RAFT de l'éthylène et du VAc selon le protocole présenté dans la partie 2.3b).

- **Protocole**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk, puis dissout dans le DMC (10 mL).

Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est broyé, puis placé dans le réacteur. Le réacteur et le polymère sont chauffés à la température de réaction (généralement à 70 °C) et dégazés par quatre cycles vide-argon de 15 minutes chacun. 40 mL de DMC sont ensuite introduits dans le réacteur par une canule.

La solution d'AIBN est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule et la pression est rapidement établie à la valeur désirée. Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

**f) Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-b-poly(acétate de vinyle)**

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé directement sans purification. L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon. Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est préparé par copolymérisation par RAFT de l'éthylène et du VAc selon le protocole présenté dans la partie 2.3b).

- **Protocole pour un EVA soluble dans le VAc**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk, puis dissout dans le DMC (2 mL).

Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est placé dans un tube de Schlenk et dissout dans un mélange de DMC (8 mL) et de VAc (10 mL) à 80 °C. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 10 minutes.

La solution d'AIBN est introduite dans la solution de macro-agent RAFT par une canule, ce qui démarre la réaction. La polymérisation est suivie par gravimétrie. Chaque prélèvement (< 1 mL) est refroidit et dilué dans de l'heptane. Le polymère est récupéré par évaporation des solvants à température ambiante et pression atmosphérique, puis le polymère est séché à 80 °C sous vide.

- **Protocole pour un EVA insoluble dans le VAc**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk, puis dissout dans le DMC (2 mL).

Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est placé dans un tube de Schlenk et dispersé dans un mélange de DMC (18 mL) et de VAc (20 mL) à 80 °C. La suspension est dégazée par bullage d'argon pendant 20 minutes.

La solution d'AIBN est introduite dans la solution de macro-agent RAFT par une canule, ce qui démarre la réaction. La polymérisation est suivie par gravimétrie. Chaque prélèvement (< 1 mL) est refroidit et dilué dans de l'heptane. Le polymère est récupéré par évaporation des solvants à température ambiante et pression atmosphérique, puis le polymère est séché à 80 °C sous vide.

**g) Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-b-poly(éthylène-co-acétate de vinyle)**

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le *N,N'*-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Acros, 98%) est utilisé

directement sans purification. L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon. Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est préparé par copolymérisation par RAFT de l'éthylène et du VAc selon le protocole présenté dans la partie 2.3b).

- **Protocole**

L'AIBN est dégazé par trois cycles vide-argon de 10 minutes chacun dans un tube de Schlenk, puis dissout dans le DMC (10 mL).

Le macro-agent RAFT de poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est broyé, puis placé dans le réacteur. Le réacteur et le macro-agent RAFT sont chauffés à la température de réaction (généralement à 70 °C) et dégazés par quatre cycles vide-argon de 15 minutes chacun. 40 mL d'un mélange de DMC et de VAc sont ensuite introduit dans le réacteur par une canule.

La solution d'AIBN est introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule et la pression est rapidement établie à la valeur désirée. Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

## 2.4.2 Polymérisation par ESCP

### a) *Essai de synthèse du Polyéthylène-b-poly(acrylate de butyle)-b-polyéthylène*

- **Matériel**

L'acrylate de butyle (Aldrich, > 99 %) est séché sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sous vide et conservé sous argon. Le dichlorobenzène (Aldrich, 98 %) est utilisé directement. Le polyéthylène portant une fonction alkoxyamine centrale (PE-NO-PE) est préparé par polymérisation par ESCP de l'éthylène selon le protocole présenté dans la partie 2.1.7.

- **Protocole**

Le PE-NO-PE est broyé, puis dispersé dans un mélange d'acrylate de butyle (0,5 mL) et de dichlorobenzène (0,5 mL) dans un tube de RMN. La solution est ensuite dégazée à 90 °C pendant 2 minutes par bullage d'argon. Une analyse RMN <sup>1</sup>H du tube est réalisée avant de le placer à 90 °C pendant 4 heures ou à 120 °C pendant 16 heures. Après la période de chauffage, le contenu du tube est à nouveau analysé par RMN <sup>1</sup>H.

### b) *Polystyrène-b-polyéthylène-b-polystyrène*

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Le polystyrène portant une fonction alkoxyamine centrale (PS-

NO-PS) est préparé par polymérisation par ESCP du styrène selon le protocole présenté dans la partie 2.2b).

- **Protocole**

Le PS-NO-PS est dissout dans le DMC (50 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est dégazée par bullage par bullage d'argon pendant 45 minutes. La solution est ensuite introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule sous balayage d'argon. Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

*c) Poly(acrylate d'isobornyle)-b-polyéthylène-b-poly(acrylate d'isobornyle)*

- **Matériel**

Le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99 %) est séché sur tamis moléculaire 3 Å et dégazé par bullage d'argon continu. Les poly(acrylate d'isobornyle) portant une fonction alkoxyamine centrale (PiBoA-NO-PiBoA) nous ont été fournis par l'équipe du Professeur Thomas Junkers de l'Université de Hasselt en Belgique et ont été utilisés directement.

- **Protocole**

Le PiBoA-NO-PiBoA est dissout dans le DMC (50 mL) dans un tube de Schlenk. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 45 minutes. La solution est ensuite introduite dans le réacteur sous balayage d'argon par une canule. Les étapes suivantes correspondent au protocole général décrit dans la partie 2.1.1.

### 3 Synthèses d'agents RAFT

*a) Synthèse du xanthate de O-éthyle*

- **Matériel**

Le bromoacétate de méthyle (Aldrich, 97 %), l'éthyl-xanthogénate de potassium (Aldrich, 96 %), l'éther diéthylique (Aldrich, 98 %), le pentane (Fluka, > 99 %) et le sulfate de magnésium (Fisher Chemical) sont utilisés directement sans purification particulière.

- **Protocole**

Le bromoacétate de méthyle (6 mL) est dilué dans 15 mL d'éther diéthylique dans un ballon. L'éthyl-xanthogénate de potassium (11,6 g) est mis en suspension dans 100 mL d'éther diéthylique. La suspension d'éthyl xanthogénate de potassium (suspension jaune) est ajoutée très lentement à la solution de bromoacétate de méthyle à 0°C. Le milieu réactionnel, qui prend rapidement la forme

d'une poudre blanche en suspension dans une solution jaune, est laissé sous agitation pendant 16 heures.

Le milieu réactionnel est filtré et le gâteau est lavé par 45 mL d'éther diéthylique. L'opération conduit à l'obtention d'un gâteau légèrement jaunâtre et d'un filtrat jaune clair translucide. 50 mL de pentane sont ajoutés au filtrat avant son lavage par trois volumes de 200 mL d'eau déminéralisée. La phase organique, jaune translucide, est ensuite séchée sur du sulfate de magnésium pendant 4 heures. Après filtration, l'éther est éliminé sous vide à température ambiante. Un liquide jaune translucide est obtenu avec un rendement de 80 % et dont la pureté est vérifiée par RMN dans le chloroforme deutéré à 27 °C (Figure 3).

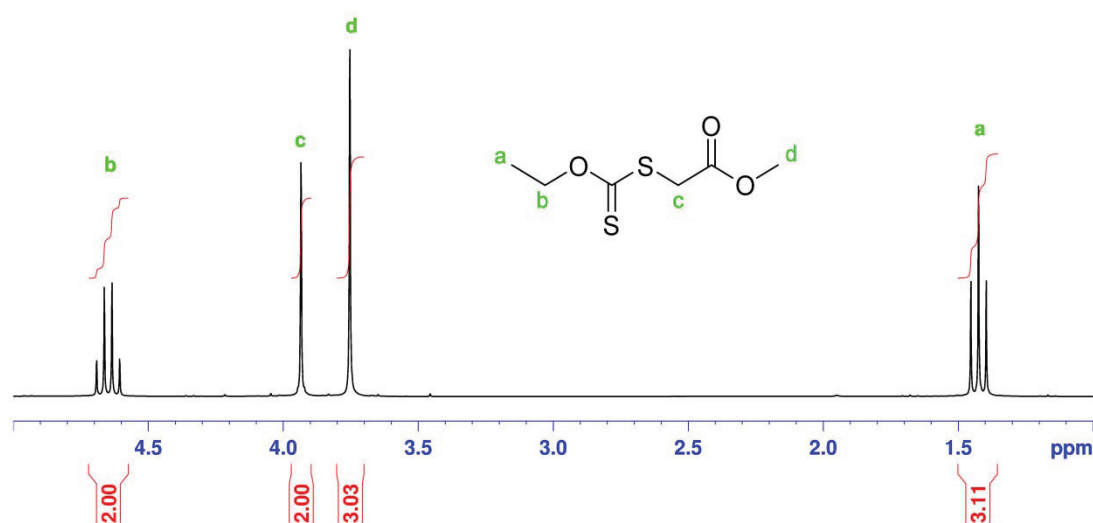


Figure 3. Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré à 27 °C de l'éthyl xanthate.

#### b) Synthèse du xanthate de O-méthyle

##### • Matériel

Le bromoacétate de méthyle (Aldrich, 97 %), l'éther diéthylique (Aldrich, 98 %), le sulfure de carbone (Riedel-de Haën, 99,9 %), le méthanol (Aldrich, 99,8 %) et l'hydroxyde de potassium (Acros, 99 %) sont utilisés directement sans purification.

##### • Protocol

L'hydroxyde de potassium (3,35 g) est mis en solution dans 20 mL de méthanol. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Le sulfure de carbone (10 mL) est ensuite ajouté aux gouttes à gouttes. La solution prend rapidement une couleur jaune. Après 5 heures sous agitation, l'évaporation des solvants est réalisée sous vide à température ambiante. Une poudre jaune est obtenue.

Le bromoacétate de méthyle (4,5 mL) est dilué dans 10 mL d'éther diéthylique. La poudre jaune synthétisée dans la première partie est mise en suspension dans 100 mL d'éther diéthylique. La



suspension est ajoutée très lentement à la solution de bromoacétate de méthyle à 0°C. Le milieu réactionnel, qui prend rapidement la forme d'une poudre blanche en suspension dans une solution jaune, est laissé sous agitation pendant 16 heures.

Le milieu réactionnel est filtré et le gâteau est lavé par 45 mL d'éther diéthylique. L'opération conduit à l'obtention d'un gâteau légèrement jaunâtre et d'un filtrat jaune clair translucide. 50 mL de pentane sont ajoutés au filtrat avant son lavage par trois volumes de 200 mL d'eau déminéralisée. La phase organique, jaune translucide, est ensuite séchée sur du sulfate de magnésium pendant 4 heures. Après filtration, l'éther est éliminé sous vide à température ambiante. Un liquide jaune translucide est obtenu avec un rendement de 60 % et dont la pureté est vérifiée par RMN dans le chloroforme deutéré à 27 °C (Figure 4).

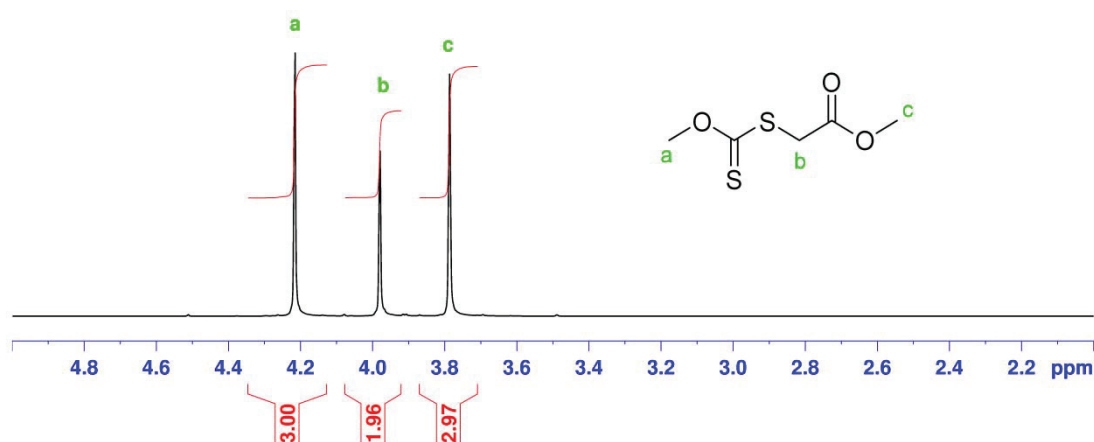


Figure 4. Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré à 27 °C du méthyl xanthate.

### c) Synthèse du *S,S*-dipropyl-trithiocarbonate

#### • Matériel

Le carbonate de césium (Aldrich, 99%), le *N,N*-diméthylacetamide (Aldrich, 99,5 %), le bromopropane (Aldrich, 99%), le sulfure de carbone (Riedel-de Haën, 99,9 %), l'acétate d'éthyle (Aldrich, 99,8 %) et le sulfate de magnésium (Fisher Chemical) sont utilisés directement sans purification.

#### • Protocol

Le carbonate de césium (1,64 g) est dissout dans le *N,N*-Diméthylacetamide (4 mL). Le sulfure de carbone (0,3 mL) est ajouté à la solution et celle-ci prend rapidement une couleur rouge sang. Après 15 minutes d'agitation, un mélange de *N,N*-Diméthylacetamide (1 mL) et de bromopropane (0,46 mL) est ajouté à la solution. La solution change alors de couleur pour le jaune pâle. La solution est laissée sous agitation pendant 24 heures.

10 mL d'acétate d'éthyle sont ajoutés à la solution. La solution est ensuite lavée par 10 mL d'eau déminéralisée. La phase aqueuse est extraite par 3 volumes de 5 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur sulfate de magnésium pendant 24 heures. Après filtration, les solvants sont évaporés sous vide à température ambiante. On obtient une solution orange translucide de dipropyl trithiocarbonate dans le *N,N*-diméthylacetamide (Figure 5).

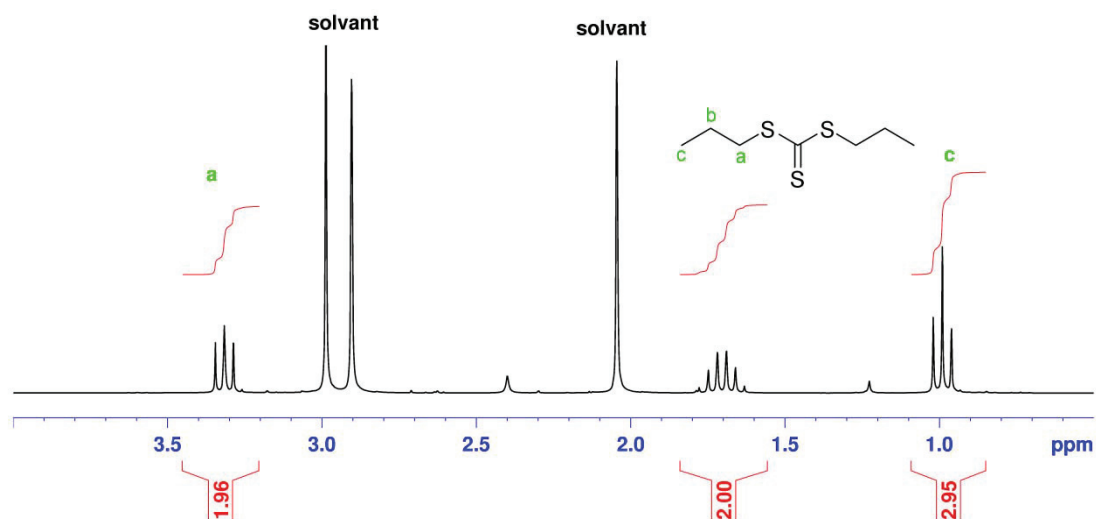


Figure 5. Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré à 27 °C du dipropyl trithiocarbonate.



# **Annexes**



# Annexes

1	Analyses RMN COSY des PE synthétisés par polymérisation par ESCP .....	253
2	Analyses RMN $^{13}\text{C}$ d'un PE, synthétisé par polymérisation par ESCP et chauffé à 150 °C pendant 3h.....	254

## 1 Analyses RMN COSY des PE synthétisés par polymérisation par ESCP

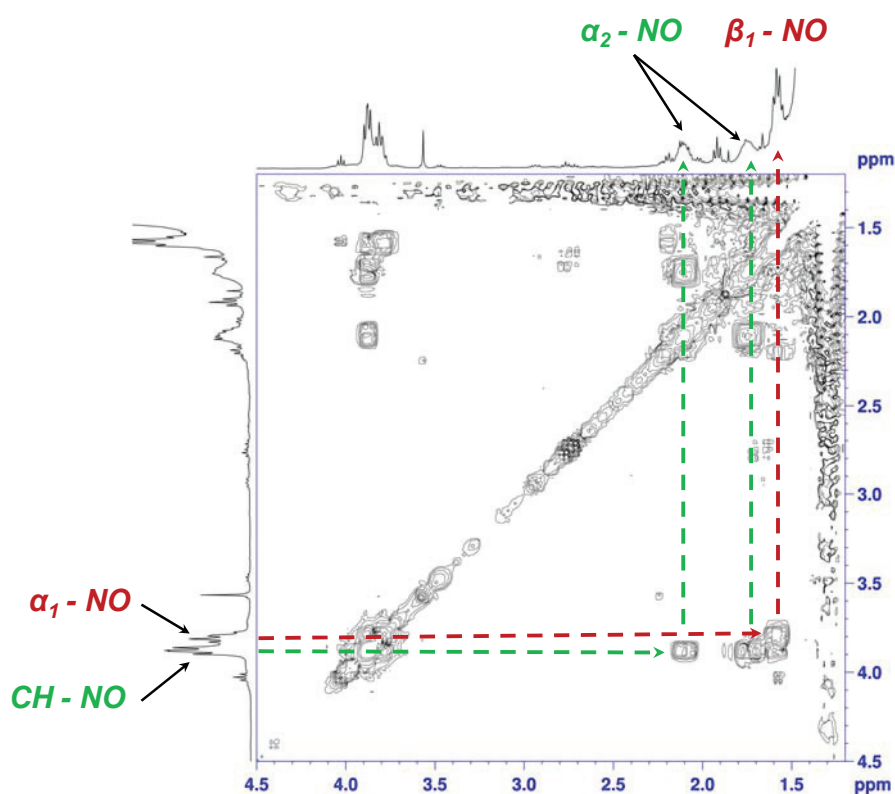


Figure 1. Spectre COSY d'un PE synthétisé par polymérisation par ESCP (expérience 3 du Tableau 1, Chapitre IV) réalisés dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v à 90 °C.

## 2 Analyses RMN $^{13}\text{C}$ d'un PE, synthétisé par polymérisation par ESCP et chauffé à 150 °C pendant 3h

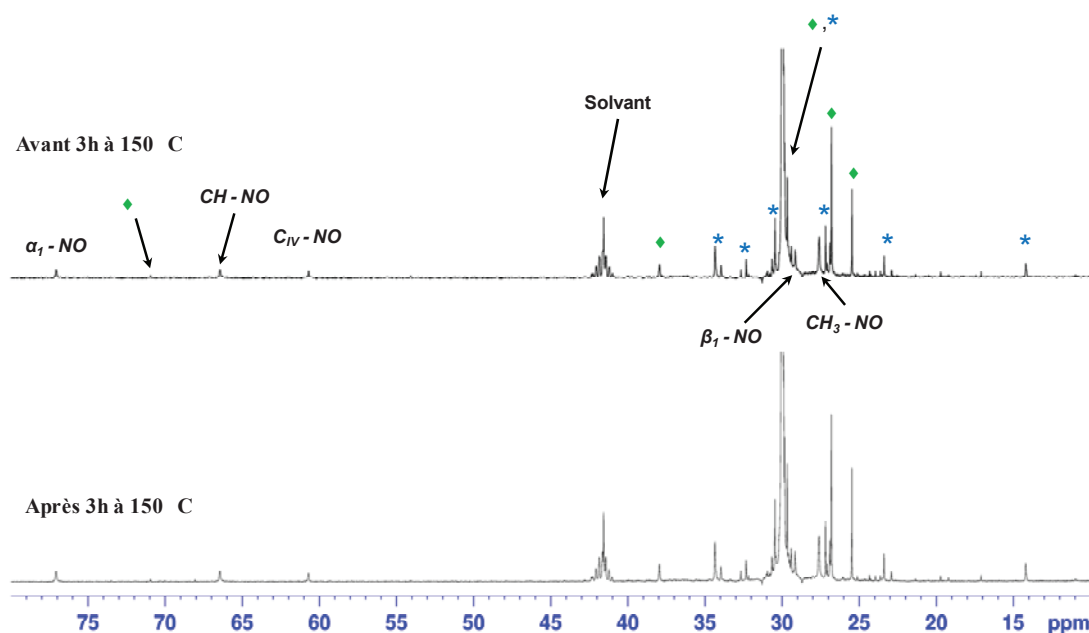


Figure 2. Comparaison des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de PE, synthétisés polymérisation par ESCP, avant et après avoir passé 3h à 150 °C. Acquisitions réalisées dans un mélange TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$  à 2/1 v/v à 90 °C. Les spectres correspondent au PE de l'expérience 3 du Tableau 1, Chapitre IV. \* Ramifications ; ♦ Extrémités de chaîne nitrile et carbonate.





